

国家科学技术知识重点图书

高新技术科普丛书

分子蒸馏技术

杨村 于宏奇 冯武文 编著

化学工业出版社



高
新
技
术
科
普
从
书

纳米材料

基因工程技术

化学激光

燃料电池

绿色化学与化工

膜技术

吸附分离技术

超临界流体萃取

生物农药

网络技术

人工智能

机器人

数字经纬

先进制造技术

现代微电子技术

克隆技术

干细胞技术

微胶囊与人工器官

生物质洁净能源

转基因食品

智能材料

发光材料与显示技术

信息材料

新能源材料

微机电系统

半导体光电子技术

纳米生物技术

分子印迹技术

现代软件技术

现代过程系统工程

分子蒸馏技术

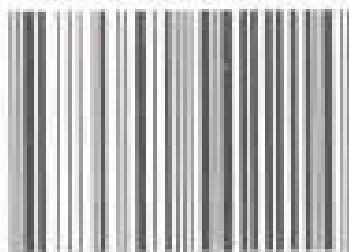
生物传感器

新型疫苗

基因治疗

生物制药技术

ISBN 7-5025-4221-3



9 787502 542214 >

ISBN 7-5025-4221-3/TQ · 1656 定价: 13.00元

国家科普知识重点图书

高新技术科普丛书

分子蒸馏技术

杨村 于宏奇 冯武文 编著

化学工业出版社

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

分子蒸馏技术/杨村, 于宏奇, 冯武文编著. — 北京:
化学工业出版社, 2003. 1

(高新技术科普丛书)

ISBN 7-5025-4221-3

I. 分… II. ①杨…②于…③冯… III. 分子蒸馏-
普及读物 IV. 0658.3-49

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 107312 号

高新技术科普丛书

分子蒸馏技术

杨村 于宏奇 冯武文 编著

总策划: 陈逢阳 周伟斌

责任编辑: 郎红旗

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 于 兵

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 5 字数 110 千字

2003 年 1 月第 1 版 2003 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4221-3/TQ·1656

定 价: 13.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

数万年来，人类一直在了解、开发、利用我们周围的自然界，同时不断地认识着自身，科学技术也从一开始就随着人类的生存需求而产生和发展着。人类发展史充分验证了邓小平“科学技术是第一生产力”的论断。科学技术的发展，促进了人类文明和社会的发展。

21 世纪是信息时代，21 世纪是生命科技的世纪，21 世纪是新材料和先进制造技术迅速发展和广泛应用的世纪，21 世纪是高效、洁净和安全利用新能源的世纪，21 世纪是人类向空间、海洋、地球内部不断拓展的世纪，21 世纪是自然科学发生重大变革、取得突破性进展的世纪。科学技术的发展、新技术的不断涌现，必将引起新的产业革命，对我国这样的发展中国家来说，既是挑战，也是机遇，而能否抓住发展机遇，关键在于提高全民族的科学文化水平，造就一支具有科学精神、懂得科学方法、具有知识创新和技术创新能力的高素质劳动者队伍。所以，发展教育和普及科学知识、弘扬科学精神、提倡科学方法是我们应对世纪挑战的首要策略。为此，1999 年 8 月，江总书记在视察中国科学院大连化学物理研究所时进一步强调了科普工作的重要性：“在加强科技进步和创新的同时，我们应该大力加强全社会的科学普及工作，努力提高全民族的科学文化素质。这项工作做好了，就可以为科技进步和创新提供广泛的群众基础。”

为了普及和推广高新技术，化学工业出版社组织几位两院院士和专家编写了《高新技术科普丛书》。本套丛书的特点是：介绍当今科学产业中的一些高新技术原理、特点、重要地位、应用及产业化的现状与发展前景；突出“新”，介绍的新技术、新理论和新方法不仅经实践证明是成熟、可靠的，而且是有应用前景的实用技术；力求深入浅出，图文并茂，知识性、科学性与通俗性、可读性及趣味性的统一，并充分体现科学思想和科学精神对开拓创新的重

要作用。

《高新技术科普丛书》涉及与我国经济和社会可持续发展密切相关的高新技术，第一批9个分册包括绿色化学与化工、基因工程技术、纳米技术、高效环境友好的发电方式——燃料电池、最新分离技术（如超临界流体萃取、吸附分离技术、膜技术）、化学激光、生物农药等。本套丛书以后还将陆续组织出版多种高新技术分册。相信该套科普丛书对宣传普及科技知识、科学方法和科学精神，正确地理解、掌握科学，提高全民族的素质将会起到积极的作用。

洛角祥

2000年9月

前 言

分子蒸馏技术是一种高新分离技术，近几十年来在国际上得到了十分迅速的发展，特别是随着绿色食品的兴起、回归大自然浪潮的掀起，这种纯物理分离技术更加备受青睐。鉴于分子蒸馏技术是一种温和的分离技术，特别适用于高沸点、热敏性物质的分离，因此，它可广泛应用于石油化工、食品工业、医药工业、日化工业、香精香料工业、农药及塑料工业等。

我国分子蒸馏技术的工业化应用仍处于初级阶段，对于该项技术的认识尚有待提高。目前主要存在两个误区：一是将分子蒸馏与薄膜蒸发器混为一谈，另一是将分子蒸馏装置简单地认为是定型的、通用的装置。为促进我国分子蒸馏技术健康地发展，本书将提供一定的技术参考。

本书是化学工业出版社组织出版的“高新技术科普丛书”之一。作者力求使该书的内容由浅入深，加强科学性及实用性。

作者和所在北京化工大学新特科技发展公司的同事们，经过十几年的分子蒸馏技术研究和实践，选用了部分典型材料提供给本书，特别是在大量工业化生产实践中选择了 10 个典型产品作为实例介绍，以突出本书的实用性。

本书共分 6 章。第 1 章绪论中介绍了分子蒸馏技术的发展背景及历史，并阐述了该项技术的工业化应用前景；第 2 章重点介绍了分子蒸馏的基本原理和特点；第 3 章重点介绍了分子蒸馏的工艺过程及设备；第 4 章突出介绍了其工业化应用范围及应用特点；第 5 章选用了 10 个典型实例，说明该项技术的

先进性及工业化应用的广泛性：第 6 章是作者根据多年的研究经验对该项技术提出的应加强研究的几个方面。

本书由北京化工大学新特科技发展公司杨村（教授级高级工程师）、于宏奇（研究员）、冯武文（高级工程师）编著。

参加本书编写的还有刘玮同志等。在编写过程中郭晓东、刘艳霞二位同志在搜集资料、编辑文件中做了大量工作，在此一并致谢。

本书所提供的文献参考资料，由于作者水平所限、时间所限，在引用时可能有遗漏和错误，敬请读者批评指正。

作 者

2002 年 11 月

《高新技术科普丛书》编委会

主任

路甬祥 中国科学院院长，中国科学院院士，
中国工程院院士

委员

汪家鼎 清华大学教授，中国科学院院士
闵恩泽 中国石油化工集团公司石油化工科学研究院教授，
中国科学院院士，中国工程院院士
袁 权 中国科学院大连化学物理研究所研究员，
中国科学院院士
朱清时 中国科学技术大学教授，中国科学院院士
孙优贤 浙江大学教授，中国工程院院士
张立德 中国科学院固体物理研究所研究员
徐静安 上海化工研究院（教授级）高级工程师
冯孝庭 西南化工研究设计院（教授级）高级工程师

内 容 提 要

分子蒸馏技术是一种高新分离技术，广泛应用于石油化工、精细化工、食品工业、医药保健等行业的物质分离和提纯。本书系统地介绍了分子蒸馏技术的发展过程、基本原理，分子蒸馏的工艺过程及设备，工业化应用范围及特点，尤其结合作者的研究和工业开发实践，选择了10个典型应用实例说明分子蒸馏技术的先进性及工业化应用的广泛性，具有较强的科研和生产价值。

作者经过十多年的分子蒸馏技术研究和实践，选用部分典型材料编著成书，特别是在其开发的工业化生产实践中选样典型产品作为实例予以介绍，突出了本书的实用性。作者根据多年的研究经验提出分子蒸馏技术应加强研究的几个方面，使本书具备前瞻性。

本书对于从事化工产品、食品、药品等高附加值产品的研发和生产人员，以及从事分子蒸馏技术及其设备研究开发的科研、工程技术人员具有重要的参考价值。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 物质的分离原理及其分类	1
1.2 分子蒸馏技术产生的技术背景	2
1.2.1 真空间歇蒸馏	3
1.2.2 降膜蒸馏装置	4
1.2.3 强制成膜蒸馏装置	4
1.2.4 分子蒸馏装置	5
1.3 分子蒸馏技术发展简介	7
参考文献	10
第 2 章 分子蒸馏技术原理及特点	12
2.1 分子蒸馏的基本原理	12
2.1.1 分子运动自由程	12
2.1.2 影响分子运动平均自由程的因素	14
2.1.3 分子蒸馏基本原理	14
2.2 分子蒸馏技术的特点	15
2.2.1 分子蒸馏技术特点	15
2.2.2 分子蒸馏较常规蒸馏存在的优势	18
2.3 分子蒸馏技术的参数模型及影响因素	19
2.3.1 分子蒸馏技术的参数模型	19
2.3.2 分离过程的影响因素	23
参考文献	34
第 3 章 分子蒸馏的分离流程及设备	36
3.1 分子蒸馏的分离流程	36
3.1.1 流程的组成单元	36

3.1.2	分子蒸馏实验装置及工艺流程	37
3.1.3	分子蒸馏工业化装置及工艺流程	40
3.2	分子蒸馏蒸发器	47
3.2.1	自由降膜式分子蒸馏器	47
3.2.2	旋转刮膜式分子蒸馏器	48
3.2.3	机械离心式分子蒸馏器	52
3.2.4	多级分子蒸馏器	55
	参考文献	58
第4章	分子蒸馏技术的工业化应用	60
4.1	分子蒸馏技术的应用范围	60
4.1.1	分子蒸馏工业化应用原则	60
4.1.2	分子蒸馏工业化应用领域	62
4.2	分子蒸馏在工业化应用中的作用	65
4.2.1	脱除热敏性物质中的轻分子组分	65
4.2.2	脱除产品的杂质及颜色	67
4.2.3	降低热敏性物质的热损伤	67
4.2.4	改进传统生产工艺, 进行清洁生产	68
4.2.5	改进传统合成工艺条件	69
4.2.6	分离产品与催化剂	69
	参考文献	70
第5章	分子蒸馏技术的工业化应用实例	72
5.1	从鱼油中提取 DHA、EPA	72
5.1.1	概述	72
5.1.2	实验研究	74
5.1.3	鱼油精制的工业化生产	82
5.2	小麦胚芽油的制取	87
5.2.1	概述	87
5.2.2	小麦胚芽油提取方法	88
5.3	分子蒸馏生产单甘酯	90

5.3.1	概述	90
5.3.2	分子蒸馏单甘酯生产工艺	91
5.4	天然维生素 E 的提取	99
5.4.1	概述	99
5.4.2	天然维生素 E 的功能及作用	101
5.4.3	天然维生素 E 的提取工艺	103
5.5	高纯二聚酸的制取	106
5.5.1	概述	106
5.5.2	高纯二聚酸生产工艺	108
5.6	辣椒红色素提取技术	110
5.6.1	概述	110
5.6.2	分子蒸馏法提取天然辣椒红色素	111
5.7	α -亚麻酸提取技术	113
5.7.1	概述	113
5.7.2	用分子蒸馏技术从紫苏籽油中提取高质量 α -亚麻酸	116
5.8	烷基多苷生产技术	116
5.8.1	概述	116
5.8.2	烷基多苷生产工艺	119
5.9	羊毛脂的精制	123
5.9.1	概述	123
5.9.2	羊毛脂及其衍生物精制工艺	124
5.10	分子蒸馏在聚氨酯领域的应用	127
5.10.1	概述	127
5.10.2	异氰酸酯预聚体纯化工艺	130
	参考文献	131
第 6 章	分子蒸馏技术展望	135
6.1	概述	135
6.2	分子蒸馏技术理论及其设备研究的重点	136
6.2.1	分子运动平均自由程的模型化研究	136

6.2.2	操作参数及参数模型的研究	139
6.2.3	分子蒸馏器结构的研究	140
6.3	分子蒸馏工业化应用研究的重点	141
6.3.1	建立科学的工业化产品分类体系	142
6.3.2	大力开展对高难度分离物质的研究	143
6.3.3	大力挖掘适合中国国情的中草药应用研究	143
6.3.4	开展大型工业化装置稳定性、先进性及经济性的研究	144
6.3.5	开展应用分子蒸馏技术改进传统提纯工艺、提高产 品质量的研究	145
参考文献		146

第 1 章 绪 论

分子蒸馏技术是一种特殊的液-液分离技术，它产生于 20 世纪 20 年代，是伴随着真空技术及真空蒸馏技术的发展而发展的。目前，它已成为分离技术中的一个重要分支。

1.1 物质的分离原理及其分类

世界上任何物质，其存在形式几乎均以混合物状态存在。分离过程就是将混合物分成两种或多种性质不同的纯物质的过程。

在自然界中，物质的混合是一个自发完成的过程，如食盐溶于水，在自然条件下可很快地完成。但若要将食盐从水中分离出来，则必须要借助外力，即必须要对食盐-水体系做功。因为这样才能完成食盐-水体系熵值减少的分离过程。

外界对混合物体系做功，通常是以加入分离剂的形式实现。分离剂可以是能量形式，如热、电、磁、压力、离心力、辐射等能量；也可以是质量形式，如添加剂、过滤介质、吸收剂、表面活性剂、离子交换树脂等。

混合物的分离过程可以用图 1-1 表示。



图 1-1 混合物的分离过程

分离过程可简单分为两大类。

(1) 机械分离过程

混合物为非均相，可用简单的机械方法将非均相物质分为单相物质。如采用过滤、沉降、固-液分离器和气-液分离器等。

(2) 传质分离过程

用于均相混合物的分离，其特点是有质量传递现象发生，可以在均相中进行，也可在非均相中进行。依据分离的物理、化学原理不同，工业上常用的传质分离过程又分为平衡分离过程及速率分离过程。

平衡分离过程是当两相平衡时，体系具有不同的组成。它依分离过程中所加分离剂的不同，可分为能量分离剂的平衡过程和质量分离剂的平衡过程。能量分离剂的平衡过程如简单冷凝、简单蒸发、部分冷凝、部分蒸发、节流、减压精馏等，以在分离过程中输入能量（热量、冷量、降压等）为特点；质量分离剂平衡过程如吸收（加入吸收剂）、汽提（加入不凝性气体）、吸附或离子交换（加入固体吸附剂或树脂分离剂）及萃取（加入不互溶液体）等，它是以在分离过程中输入物质质量特点。

速率分离过程是以位差为推动力所形成的分离过程。如通过某种介质，在混合物体系中形成压力差、温度差、浓度差、电势差或其他梯度所造成的强制推动力，因此，它是依靠这种传递速率的差别所进行的分离操作。如电渗析、反渗透、膜分离等。分子蒸馏是以液相中逸出的气相分子依靠气体扩散为主体的分离过程，因此，它应属于速率分离过程。

1.2 分子蒸馏技术产生的技术背景

分子蒸馏技术是一种特殊的液-液分离技术。传统的液体

混合物的分离，一般是通过蒸馏或精馏来实现的。在通常的蒸馏（精馏）过程中，存在着两股分子流向：一股是被蒸液体的气化，由液相流向气相的蒸气分子流；另一股是由蒸气返回至液相的分子流。当气液两相达到平衡时，表观上蒸气分子不再从液面逸出。假若采用某种措施，使蒸气分子不再返回（或减少返回）液相，就会大大提高分离效率。

分子蒸馏技术正是在蒸馏技术的不断改进发展中而产生的一种特殊的蒸馏分离技术。

1.2.1 真空间歇蒸馏

真空间歇蒸馏是在密闭容器内和真空条件下，以间歇方式进行的蒸馏过程。

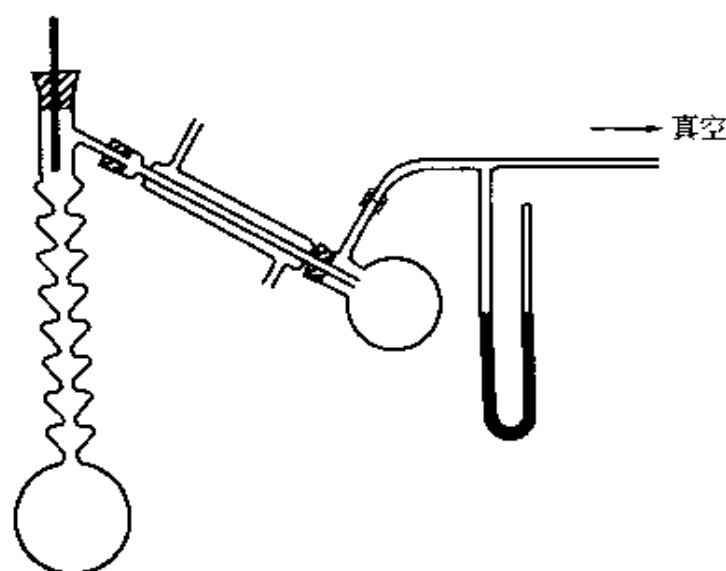


图 1-2 真空间歇蒸馏

如图 1-2 所示，混合液加入封闭容器内，被加热后，在真空条件下易挥发物气化后从容器上部移出，沿冷凝管被冷凝后进入收集液瓶。该类装置明显的缺点是蒸发液面厚，停留时间长，操作中真空度差（一般在 5kPa 以上），加热温度比较高等。为了克服这些缺点，人们开始开发新的蒸馏装置。

1.2.2 降膜蒸馏装置

降膜蒸馏装置如图 1-3 所示。此装置中，混合液沿加热壁下流，靠重力及自身黏度成膜。显然，与间歇蒸馏相比，降低了混合液表面厚度。被加热蒸气由液相逸出，走向外部冷凝器被冷凝。这样蒸余物和蒸出物由两个装置出口分别放出，可以实现连续化操作。

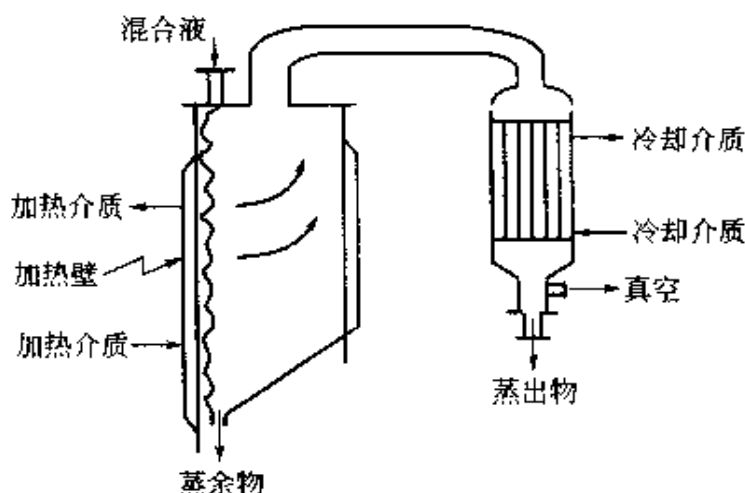


图 1-3 降膜蒸馏装置

该类装置的明显缺点是液膜仍然较厚且不均匀，会产生局部过热点，造成某些物质的聚合或裂解。另外，受蒸气流阻力影响，真空度只能在 2kPa 以上。

1.2.3 强制成膜蒸馏装置

为克服蒸馏时液膜厚的缺点，人们采用了强制措施（即目前的刮膜式、离心式等），使混合液膜既薄又均匀。

如图 1-4 所示的强制成膜蒸馏装置，混合液沿内壁自上而下流动，在强制措施下（如图中转动刮板）使混合液呈薄膜状，显然，蒸气从液相中逸出的速度加快，易挥发组分通常与混合液物料逆向流动，离开蒸发器后进入外部冷凝器中，这种蒸发器可使得物料在很短时间（以分、秒计）内被分离，操作

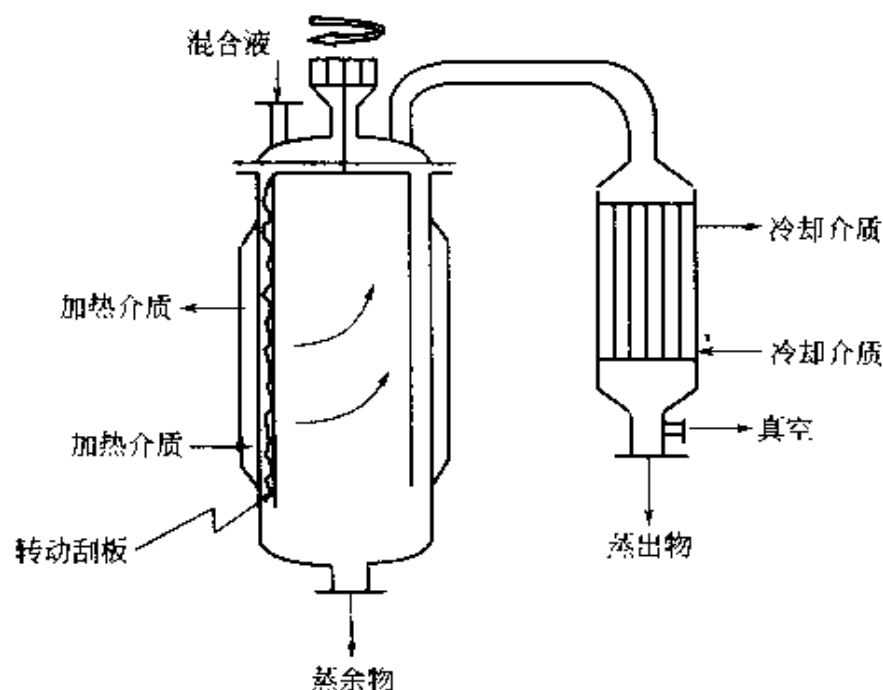


图 1-4 强制成膜蒸馏装置

压力可达 0.1kPa 。该类装置仍然存在明显的缺点，即被蒸出物分子要经过较长的路程移到装置外部进行冷凝，若想通过降低压力来降低操作温度，则因装置内部被处理的蒸气量急剧增加而使装置内真空度受到限制，且压力很不均匀，因此影响了分离效率。

为缩短气化分子到达冷凝器的路程，人们设计了内冷式成膜蒸馏装置，即带内冷凝器的薄膜蒸发器（如图 1-5），该种装置减少了蒸气分子移向外部的阻力，某种程度上提高了分离效率。但就图 1-4、图 1-5 所示的两种结构形式而言，其本质上仍属传统蒸馏过程（靠沸点差分离），一般称为薄膜蒸发器。

1.2.4 分子蒸馏装置

经过许多研究者的努力，人们设计了全新概念的高真空蒸

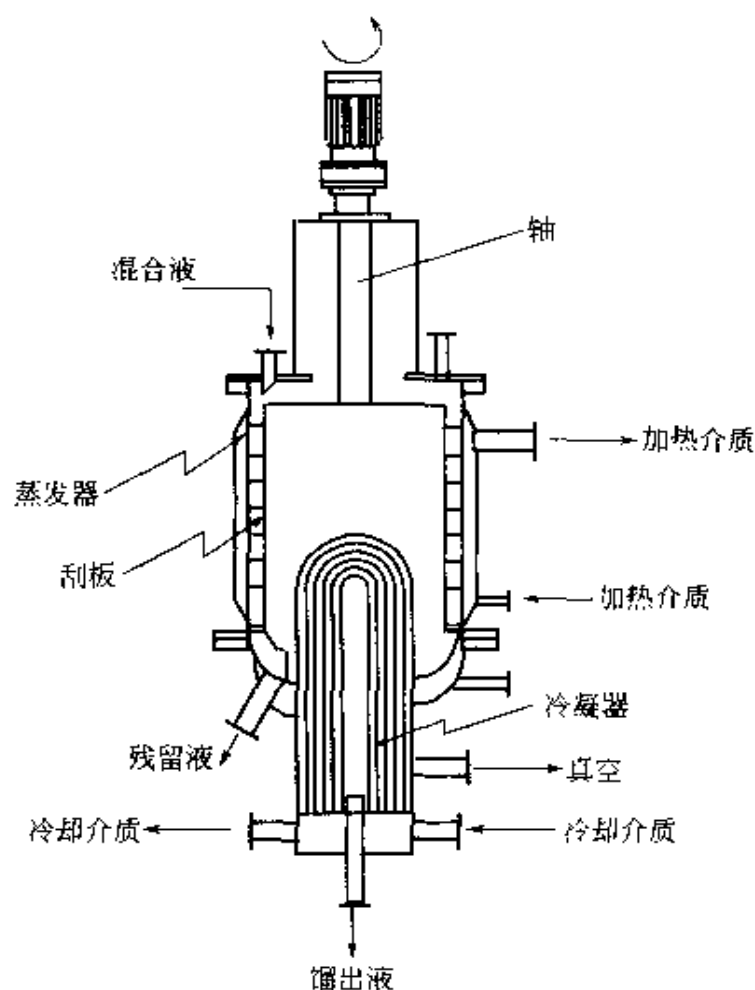


图 1-5 带内冷凝器的薄膜蒸发器

馏装置——如图 1-6 所示的刮膜式分子蒸馏装置。该装置表面上看与上文中的内冷式薄膜蒸发器相似，但实质上是一种具有不同分离原理的、蒸发面与冷凝面间距小于轻分子运动平均自由程（详见第 2 章原理部分）的新型结构形式。

该装置除了使被加热的混合液强制成膜以外，由于设置了特殊要求的内冷凝装置，使得被蒸出物经过很短的路程，即可达到冷凝面而被冷凝下来。加热面与冷凝面间的距离可以根据被分离物料的要求设计为几毫米至几厘米。这样短的距离，可以达到在一定操作条件下小于轻分子的运动平均自由程。由于

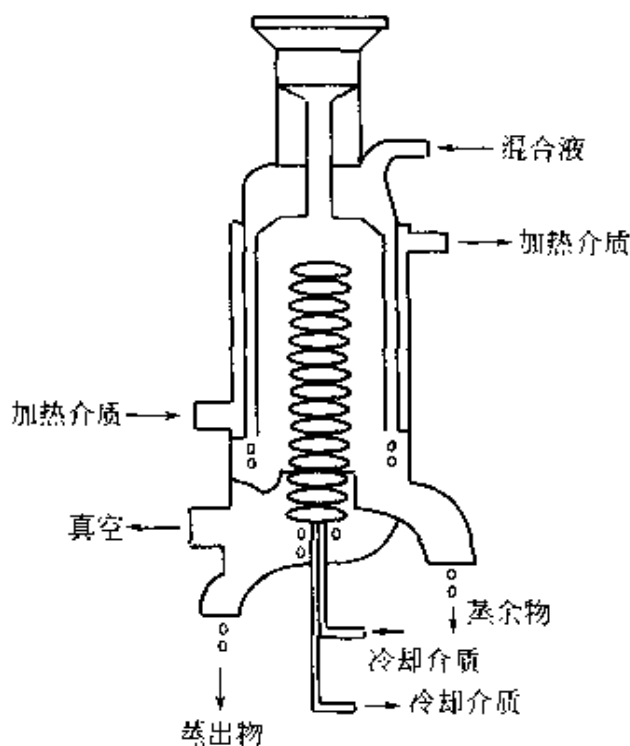


图 1-6 刮膜式分子蒸馏装置

该装置内部压降变得很小，因此可以达到很高的真空度。目前，分子蒸馏器真空度可达 $0.1 \sim 100 \text{ Pa}$ 。

为了降低液膜厚度，除采用刮膜方式之外，还可采用离心方式（结构形式详见第 3 章）。

1.3 分子蒸馏技术发展简介

分子蒸馏技术是随着人们对真空状态下气体的运动理论进行深入研究而逐渐发展起来的。早在 20 世纪初，人们就意识到要利用真空来改进蒸馏过程，并开始了降低蒸馏过程中气相阻力的研究，这便是分子蒸馏技术研究的开始。一般认为，Brönsted 和 Hevesy 在 1922 年设计了世界上第一套真正的实验用分子蒸馏装置，利用该装置进行水银同位素分离的研究。水银的同位素具有不同的分子质量，因而在高真空下具有不同

的蒸发速度。为了避免蒸发出的分子与气相返回分子再碰撞，冷凝面被放置在与水银液面很近的地方并且用液态空气冷却。这样，就得到了较轻的水银同位素的蒸馏浓缩物。

在 Brönsted 和 Hevesy 实验几年后，Burch 等人制造了另一种盘式的分子蒸馏实验装置。盛有被蒸馏物料的电加热盘放在一个密闭的玻璃冷凝器中，冷凝器直接与水银扩散泵连接。加热盘周围的环境被抽至残压小于 0.13Pa （1 毫托）的压力，这样就使得气相分子运动的平均自由程超过了加热盘与冷凝器内壁的间距。利用该装置，Burch 蒸馏出了一些高分子量的油脂，而在此以前，这些物质一直是无法蒸出的。Burch 还对石油精炼的残渣进行蒸馏，得到了具有较高分子量和极低蒸气压的馏出液体，这些物质后来被广泛用作扩散泵油。Burch 成功的实验也带动了其他的研究者，许多研究者开始改进这一装置并且进行了更多的应用探索。

至 1930 年，关于分子蒸馏技术世界上有代表性的研究小组有三个，其中两个在欧洲的两所大学，负责人分别为 Burch 和 Waterman，另一个在美国，代表性人物为 Hickman。正是 Hickman 领导的小组在分子蒸馏的工业规模应用技术中起了非常重要的作用。

早期的蒸馏瓶式分子蒸馏器难以适合工业化的需要，原因在于物料在蒸馏瓶中的受热时间太长，容易引起物料的变化，而且难以工业放大。第一个具有工业应用价值的分子蒸馏器是降膜式的，它依靠重力作用使被蒸馏物料在蒸发器上形成一层薄膜。利用这种形式的分子蒸馏器，人们完成了从鱼肝油中蒸馏维生素 A 的工业化生产，那时设备的最大处理能力也已达每天几吨，但应用的范围仅局限于附加值很高的少数产品上。

为了降低液膜的厚度及物料在加热面上停留的时间，1935

年，Hickman 领导的小组设计出了世界上第一台离心式分子蒸馏器，利用离心力的作用使物料在旋转的蒸发器上形成一层很薄的液膜。这种形式的分子蒸馏器由于液膜薄，停留时间短，有利于提高分离效率。至 1941 年，离心式分子蒸馏器已完全取代了原有一些生产线上的降膜式分子蒸馏器。

由于离心式分子蒸馏器结构复杂、成本昂贵，工业上出现了对结构简单、成本低廉的分子蒸馏器的需求，这促使了刮膜式分子蒸馏器的产生。1943 年，Qnackenbush 和 Steenbock 发表文章，阐述了利用刮板来搅动蒸发液膜的想法。几年之后，这种刮膜式的分子蒸馏器就投入了工业应用。刮膜式的分子蒸馏器与离心式的相比，尽管液膜较厚，但也具有一定优势：蒸发面是静止的，克服了离心式蒸发器高速旋转所带来的许多问题；而与降膜式相比，刮膜式则降低了液膜厚度及传质传热阻力，大大提高了分离效率。这正是刮膜式分子蒸馏器至今仍是工业上应用最广泛的一种形式的主要原因。

20 世纪的 30~60 年代是分子蒸馏装备技术发展的黄金时期，至 60 年代，日、英、美、德、法及前苏联均有多套大型工业化装置投入工业应用。技术研究也十分活跃，Detwiler 在 1941 年检索到了 250 篇左右的有关分子蒸馏课题的文献。但由于相关技术的发展还很落后，致使当时分子蒸馏技术及装备在总体上还不够完善。例如，分子蒸馏蒸发器的分离效率还有待提高，密封及真空获得技术还有待改进，应用领域还有待拓展，分离成本还有待降低等。所有这些是后来的研究者改进的方向。从上世纪 60 年代至今的 40 多年来，各国研究者均十分重视这一领域的研究，不断有新的专利和文献出现；同时，也出现了一些专业的技术公司专门从事分子蒸馏器的开发制造，如德国 GEA 公司、美国 POPE 公司、日本的神岗公司

等,使分子蒸馏技术的工业应用得到了进一步发展。

我国分子蒸馏技术的研究起步较晚,上世纪 60 年代才有研究者开始研究;1986 年蔡沂春申请了关于 M 型分子蒸馏器的专利;至上世纪 80 年代末期,国内引进了几套分子蒸馏生产线,用于硬脂酸单甘油酯的生产。与此同时,国内许多研究单位也进行了实验室技术研究,但工业化应用报道很少。北京化工大学新特科技发展公司从上世纪 90 年代初开始对分子蒸馏技术进行开发研究,从小试、中试至工业规模化生产,已先后完成了利用分子蒸馏技术精制鱼油、天然维生素 E、 α -亚麻酸、二聚脂肪酸、异氰酸酯加成物、辣椒红色素、角鲨烯等多个产品的工业化生产,建成分子蒸馏生产装置 30 余条。鉴于该公司开发的分子蒸馏技术的成功应用,于 2001 年荣获“国家科技进步二等奖”。

国内外的工业实践证明,分子蒸馏技术应用广泛。到目前为止,分子蒸馏技术已应用于百余种产品的生产,而更具商业吸引力的应用仍在不断开发。可以预见,随着人们追求天然产品、回归自然潮流的兴起,新产品不断出现,分子蒸馏技术必将以其在产品提纯中的高效优质、条件温和而备受青睐,开发应用将会得到进一步发展。

参 考 文 献

- 1 冯武文,杨村,于宏奇.分子蒸馏技术及其应用.见:特用化学品分离技术研讨会论文集.台湾:1998.1~10
- 2 冯武文,杨村,于宏奇.分子蒸馏技术综述.海洋生物活性物质研究与开发技术,2000,5:112~115
- 3 陈洪钊,刘家祺.化工分离工程.北京:化学工业出版社,1999
- 4 邓修,吴俊生.化工分离工程.北京:科学出版社,2000
- 5 刘美蓉,金鑫丽,王黎等.分离过程及系统模拟.北京:科学出版社,2001

- 6 Hickman K C D. High vacuum short path distillation - A review laboratories of distillation products. New York: Inc. , Rochester, 1943
- 7 Burrows G. Molecular distillation. Oxford: the Clarendon Press, 1960
- 8 Hickman, K C D. Trevo J. Studies in high vacuum evaporation. Industrial and Engineering Chemistry, 1932, 44 (8)
- 9 Hickman K C D, Trevo J. Vacuum, 1952, 2 (1): 3 ~18
- 10 Smith A E. US 2955990. 1960
- 11 Andrew Eckles, Patrick Benz, Stephen Fine. When to use high-vacuum distillation. Chemical Engineering, 1991 (5)

第2章 分子蒸馏技术原理及特点

分子蒸馏技术的原理不同于常规蒸馏，它突破了常规蒸馏依靠沸点差分离物质的原理，而是依靠不同物质分子运动平均自由程的差别实现物质的分离，因此，它具有常规蒸馏不可比拟的优点，如蒸馏压力低、受热时间短、操作温度低和分离程度高等。该项技术很早就受到众多学者的关注，但由于该项技术密切依赖于相关技术的发展，且影响分子蒸馏过程的因素很多，迄今为止，尚缺乏可用于分子蒸馏技术计算的完善的参数模型，实际的工业应用多依赖于放大实验及工业实践经验。

2.1 分子蒸馏的基本原理

2.1.1 分子运动自由程

2.1.1.1 分子碰撞

分子与分子之间存在着相互作用力，当两分子离得较远时，分子之间的作用力表现为吸引力，但当两分子接近到一定程度后，分子之间的作用力会改变为排斥力，并随其接近距离的减小，排斥力迅速增加。当两分子接近到一定程度时，排斥力的作用使两分子分开。这种由接近而至排斥分离的过程，就是分子的碰撞过程。

2.1.1.2 分子有效直径

分子在碰撞过程中，两分子质心的最短距离（即发生斥离的质心距离）称为分子有效直径。

2.1.1.3 分子运动自由程

一个分子在相邻两次分子碰撞之间所经过的路程称为分子运动自由程。

2.1.1.4 分子运动平均自由程

任一分子在运动过程中都在不断变化自由程，而在一定的外界条件下，不同物质的分子其自由程各不相同。在某时间间隔内自由程的平均值称为平均自由程。

设 v_m 为某一分子的平均速度； f 为碰撞频率； λ_m 为平均自由程。

$$\text{则} \quad \lambda_m = v_m / f \quad (2-1)$$

$$\text{所以} \quad f = v_m / \lambda_m \quad (2-2)$$

由热力学原理可知：

$$f = \sqrt{2} \cdot v_m \cdot \frac{\pi d^2 p}{kT} \quad (2-3)$$

式中 d ——分子有效直径；

p ——分子所处空间压力；

T ——分子所处环境温度；

k ——波尔兹曼常数。

对比式 (2-2) 和式 (2-3)，则：

$$\lambda_m = \frac{k}{\sqrt{2}\pi} \cdot \frac{T}{d^2 p} \quad (2-4)$$

分子运动自由程的分布规律可用概率公式表示为：

$$F = 1 - e^{-\lambda / \lambda_m} \quad (2-5)$$

式中 F ——自由程小于或等于 λ_m 的概率；

λ_m ——平均自由程；

λ ——分子运动自由程。

由式 (2-5) 可以得出，对于一群相同状态下的运动分子，其自由程等于或大于平均自由程 λ_m 的概率为：

$$1 - F = e^{-2} \approx 0.135 = 13.5\%$$

2.1.2 影响分子运动平均自由程的因素

由式(2-4)可以看出, 温度、压力及分子有效直径是影响分子运动平均自由程的主要因素。当压力一定时, 一定物质的分子运动平均自由程随温度增加而增加。当温度一定时, 平均自由程 λ_m 与压力 p 成反比, 压力越小(真空度越高), λ_m 越大, 即分子间碰撞机会越少。不同物质因其有效直径不同, 因而分子平均自由程不同。以空气为例, 有效直径 $d_{\text{空气}}$ 取 $3.11 \times 10^{-10} \text{ m}$, 则可得出如下数据:

p/mmHg	1.0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
λ_m/cm	0.0056	0.056	0.56	5.6	56

注: $1 \text{ mmHg} = 133.322 \text{ Pa}$ 。

从上述数据可看出, 真空度在 10^{-4} mmHg (0.133 Pa) 以下, 分子平均自由程可达 5.6 cm 以上。

2.1.3 分子蒸馏基本原理

根据分子运动理论, 液体混合物受热后分子运动会加剧, 当接受到足够能量时, 就会从液面逸出成为气相分子。随着液面上方气相分子的增加, 有一部分气相分子就会返回液相。在外界条件保持恒定的情况下, 最终会达到分子运动的动态平衡, 从宏观上看即达到了平衡。

根据分子运动平均自由程公式, 不同种类的分子, 由于其分子有效直径不同, 故其平均自由程也不同, 即从统计学观点看, 不同种类分子逸出液面后不与其他分子碰撞的飞行距离是不同的。

分子蒸馏的分离作用就是依据液体分子受热会从液面逸出, 而不同种类分子逸出后, 在气相中其运动平均自由程不同这一性质来实现的。

图 2-1 所示为分子蒸馏的分离原理。

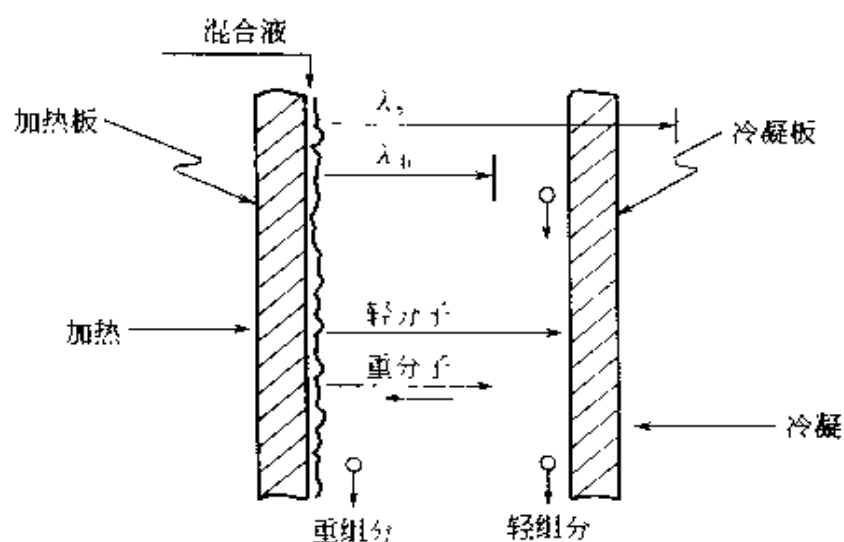


图 2-1 分子蒸馏分离原理小意

如图 2-1 所示，液体混合物沿加热板自上而下流动，被加热后能量足够的分子逸出液面，轻分子的分子运动平均自由程大，重分子的分子运动平均自由程小，若在离液面距离小于轻分子的分子运动平均自由程而大于重分子的分子运动平均自由程处设置一冷凝板，此时，气体中的轻分子能够到达冷凝板，由于在冷凝板上不断被冷凝，从而破坏了体系中轻分子的动态平衡，而使混合液中的轻分子不断逸出；相反，气相中重分子因不能到达冷凝板，很快与液相中重分子趋于动态平衡，表观上重分子不再从液相中逸出，这样，液体混合物便达到了分离的目的。

2.2 分子蒸馏技术的特点

2.2.1 分子蒸馏技术特点

由分子蒸馏的基本原理可知，分子蒸馏应满足两个条件：
①轻、重分子的平均自由程必须要有差异，且差异越大越好；

②蒸发面与冷凝面间距必须小于轻分子的平均自由程。

为了创造有利于分子蒸馏的条件，在生产中分子蒸馏通常在 $0.4 \sim 40 \text{ Pa}$ 压力下操作，另一种称为无阻碍蒸馏 (Unobstructed-path distillation) 通常在 $2.7 \sim 66.7 \text{ Pa}$ 下操作。无阻碍蒸馏的板间距较大，分子蒸馏的板间距较小。短程蒸馏 (Short path distillation) 一般泛指分子蒸馏和无阻碍蒸馏。

分子蒸馏是一种非平衡状态下的蒸馏，由其原理来看，它又根本区别于常规蒸馏，因此，它具备许多常规蒸馏无法比拟的优点。

(1) 操作温度低 常规蒸馏是靠不同物质的沸点差进行分离的，而分子蒸馏是靠不同物质的分子运动平均自由程的差别进行分离的，也就是说后者在分离过程中，蒸气分子一旦由液相中逸出（挥发）就可实现分离，而并非达到沸腾状态。因此，分子蒸馏是在远离沸点下进行操作。

(2) 蒸馏压强低 由分子运动平均自由程公式可知，要想获得足够大的平均自由程，必须通过降低蒸馏压强来获得。另外，由于分子蒸馏装置独特的结构形式，其内部压降极小，可获得很高的真空度。尽管常规真空蒸馏也可以采用较高的真空度，但由于其内部结构上的制约（特别是填料塔或板式塔），其阻力较分子蒸馏装置大得多，因而难以达到高的真空度。一般常规真空蒸馏其真空度仅达 5 kPa ，而分子蒸馏真空度可达 $0.1 \sim 100 \text{ Pa}$ 。

由上述可知，分子蒸馏是在极高真空度下操作，又远离物质的沸点，因此分子蒸馏的实际操作温度比常规真空蒸馏低得多，一般可低 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 。

(3) 受热时间短 鉴于分子蒸馏是基于不同物质分子运动平均自由程的差别而实现分离，因而装置中加热面与冷凝面的

间距要小于轻分子的运动平均自由程（即间距很小），这样，由液面逸出的轻分子几乎未发生碰撞即达到冷凝面，所以受热时间很短。另外，若采用较先进的分子蒸馏器结构，使混合液的液面形成薄膜状，这时液面与加热面的面积几乎相等，那么，物料在设备中的停留时间很短，因此蒸余物料的受热时间也很短。假定真空蒸馏需受热数十分钟，则分子蒸馏受热仅为几秒或几十秒。

（4）分离程度及产品收率高 分子蒸馏常常用来分离常规蒸馏难以分离的物质，而且就两种方法均能分离的物质而言，分子蒸馏的分离程度更高。从两种方法相同条件下的挥发度不同可以看出这一点。

分子蒸馏的挥发度一般用下式表示：

$$\alpha_r = \frac{p_1}{p_2} \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (2-6)$$

式中 M_1 --- 轻组分相对分子质量；

M_2 --- 重组分相对分子质量；

p_1 --- 轻组分饱和蒸气压，Pa；

p_2 --- 重组分饱和蒸气压，Pa；

α_r --- 相对挥发度。

而常规蒸馏的相对挥发度为：

$$\alpha = \frac{p_1}{p_2} \quad (2-7)$$

从式（2-6）、式（2-7）两式对比看，由于 $\sqrt{M_2/M_1}$ 项中 $M_2 > M_1$ ，因此 $\sqrt{M_2/M_1} > 1$ ，即 $\alpha_r > \alpha$ 。

这就表明分子蒸馏较常规蒸馏更易分离物质，且随着 M_2 与 M_1 的差别越大，则分离程度越高。

另外，众多学者在研究分子蒸馏分离过程中传热、传质阻

力的影响因素后,认为因其液膜很薄,加之在非平衡状态下操作,传热、传质阻力的影响较常规蒸馏小得多,因此,其分离效率要远远高于常规蒸馏。

鉴于以上众多因素,可见分子蒸馏操作温度低,被分离物质不易分解或聚合;受热时间短,被分离物质可避免热损伤;分离程度高,可提高分离效率。因此,总体上来说,分子蒸馏产品的收率较传统蒸馏会大大提高。

表 2-1 列出作者所开发的不同产品在分子蒸馏与真空蒸馏分离过程中的操作条件和实验结果的对比情况。

表 2-1 分子蒸馏与真空蒸馏比较

原料名称		亚油酸	鱼油乙酯	天然生育酚(V _E)
操作条件				
蒸发温度 /℃	分子蒸馏	140	130~140	160
	真空蒸馏	200	220	260
真空度 /Pa	分子蒸馏	1~3	1~3	<1
	真空蒸馏	20~30	20~30	20~30
产品收率 /%	分子蒸馏	95	90	80
	真空蒸馏	80	75	55
产品外观 (纯度)	分子蒸馏	微黄色液体	淡黄色液体	棕红色液体
	真空蒸馏	棕红色液体	棕红色液体	棕褐色液体

由表 2-1 可以看出,分子蒸馏所生产的产品不仅质量高,而且得率也高。

2.2.2 分子蒸馏较常规蒸馏存在的优势

从分子蒸馏的技术特点就可以发现,其在工业化应用上较常规蒸馏存在明显的优势。

(1) 产品品质高 由于分子蒸馏操作温度低、受热时间短,因而大大提高了产品品质,特别适用于高沸点、热敏性及易氧化物质的分离,对于保持天然物质的品质有着特殊的

功能。

(2) 产品能耗小 由于分子蒸馏整个分离过程热损失少,且由于分子蒸馏装置独特的结构形式,其内部压降极小,因而可大大节省能耗。

(3) 产品成本低 由于分子蒸馏的分离效率高,产品收率高,因而可大大降低产品生产成本。

另外,由于分子蒸馏装置独特的结构形式,易于放大,因而有利于工业化规模的扩大。

从总体上来讲,在工业化应用中分子蒸馏装置一次性投资较大,但是,随着科学技术的发展,相关技术的进步,设备加工技术的提高,分子蒸馏装置的投资正在大幅度降低,特别是国产设备的研发、制造迅速发展,其全套装置投资仅是国外装置的 $1/2 \sim 1/4$ 。

2.3 分子蒸馏技术的参数模型及影响因素

2.3.1 分子蒸馏技术的参数模型

到目前为止,用于分子蒸馏技术的参数模型尚不够完善,在实际应用中还需要借助经验。

2.3.1.1 液膜厚度

分子蒸馏装置的液膜厚度是影响其分离效率的关键因素,在结构形式的设计中,如何减小液膜厚度是设计者应考虑的关键参数。

对于降膜式蒸发器, Nusselt 用下式表示层流状态下的平均薄膜厚度:

$$\delta_m = \sqrt{\frac{3\gamma^2 Re}{g}} \quad (2-8)$$

式中 δ_m ——薄膜平均厚度, cm;

γ ——混合液运动黏度, cm^2/s ;

g ——重力加速度, cm/s^2 ;

Re ——雷诺数, 无因次。

此方程在 $Re < 400$ 时适用。

由于刮膜式、离心式等结构的分子蒸馏装置在内部结构上对液膜施加了影响, 因此, 其液膜厚度需要有新的公式予以校正, 但到目前为止, 还很难找到适用于多种物料的科学计算方法, 因为膜厚随着蒸发器长度、周边持液量、物料黏度和成膜受力强度不同而变化。

一般分子蒸馏装置内液膜厚度为: 降膜式 $0.05 \sim 0.3\text{cm}$; 刮膜式 $0.01 \sim 0.05\text{cm}$; 离心式 $0.005 \sim 0.025\text{cm}$ 。

2.3.1.2 停留时间

分子蒸馏区别于其他蒸馏方法的最主要方面之一, 就是在蒸馏温度下有极短的停留时间。停留时间与加热面长度、刮板速度、物料黏度、周边的持液量及要求的产量有关。

其函数关系式为:

$$\tau = f(L, v, \gamma, \Gamma, G) \quad (2-9)$$

式中 L ——加热面长度;

v ——刮板速度;

γ ——物料黏度;

Γ ——周边持液量;

G ——产量。

停留时间可以通过放射性示踪法测定。一般分子蒸馏器混合液停留时间在 $10 \sim 25\text{s}$ 。

例如, 某蒸发器的蒸发面积为 0.75m^2 , 进料量 60L/h , 假定膜平均厚度为 0.5mm , 那么蒸发器表面就覆盖有 0.375L

的液体，从而得出物料在蒸发器中的停留时间为 22.5s。

2.3.1.3 蒸发速度

分子蒸馏的蒸发速度是由物质分子在蒸发液面上的挥发度决定的，同气液相平衡无关。Langmuir-Kundsen 根据理想气体动力学理论推导了一个描述物质分子理想蒸发速度的简单公式：

$$W = 1.384 \times 10^5 \times p^0 \sqrt{\frac{M'}{T}} \quad (2-10)$$

式中 W ——蒸发速度， $g/(m^2 \cdot s)$ ；

p^0 ——在 T 温度下的饱和蒸气压，Pa；

T ——蒸发温度，K；

M' ——摩尔质量，kg/mol。

Langmuir-Kundsen 又推断了另一近似估算公式，即：

$$W = 15.8 \times \frac{pM}{T} \quad (2-11)$$

式中 W ——蒸馏速度， $kg/(m^2 \cdot h)$ ；

p ——蒸气压，Pa；

T ——蒸发温度，K；

M ——相对分子质量。

在压力 $p=0.13Pa$ 、温度 $T=368K$ 时，对于硬脂酸（相对分子质量 284），由式（2-11）可得出蒸馏速度为 $1.58 kg/(m^2 \cdot h)$ 。

根据经验，该方程在具体应用于分子蒸馏的精确计算时尚需根据实际操作压力进行校正。

2.3.1.4 分子蒸馏中物料的热分解

混合液的热分解取决于操作温度和该温度下的停留时间，Hickman 和 Embree 对此进行了理论上的研究，发现分解度随

蒸气压的增大而提高，并与停留时间成正比，即：

$$E = 10 p \cdot \tau \cdot C \quad (2-12)$$

式中 E ——分解度；

p ——压力，Pa

τ ——停留时间，s；

C ——分解因子，在 0.1Pa 以内为 1。

利用式 (2-12) 可以将蒸馏装置的各种参数列于表中，预测可能产生的分解度，从而指导选择产品的生产条件。

表 2-2 列举了不同蒸馏单元在不同条件下的热分解情况。由此表可以看出，刮膜式的分子蒸馏器与离心式的分子蒸馏器要大大优于其他类型的蒸馏装置。

表 2-2 不同蒸馏单元的热分解参数

装 置	停留时间 τ/s	压力 p/Pa	分解度 ^① ($E=10p\tau C$)	稳定指数 ($E_1=\lg E$)
间歇蒸馏柱	4000	10^5	4×10^9	9.6
间歇蒸馏釜	3000	2×10^3	6×10^7	7.78
旋转式蒸发器	3000	2×10^3	6×10^6	6.78
真空循环蒸发器	100	2×10^3	2×10^6	6.3
刮膜蒸发器+蒸馏柱	25	2×10^2	5×10^4	4.7
降膜蒸发器	20	0.1	20	1.3
刮膜式分子蒸馏器	10	0.1	10	1.0
离心式分子蒸馏器	10	0.1	10	1.0

① 为便于比较，计算时假定 $C=1$ 。

不少研究者对于分子蒸馏技术的参数模型进行了大量研究，对分子蒸馏技术的推广应用起了积极作用。许多研究者还对分子蒸馏分离过程中的影响因素，如气液两相平衡情况、传质传热情况、进料温度等对分离过程的影响进行了专项研究，并得出了相应的模型，这对于分子蒸馏的设计、优化均提供了

理论基础。

2.3.2 分离过程的影响因素

2.3.2.1 各种因素对蒸发效率的影响

(1) 蒸发效率的影响因素

C. B. Batistella 等对降膜式分子蒸馏器进行了模拟开发，在建立了数学模型的基础上，研究了各种因素对蒸发效率的影响。

蒸发效率定义为实际蒸馏量与理想蒸馏量的比率。理想的蒸馏速度（理想蒸气）由 Langmuir 方程决定，而实际蒸馏速率（气相有分子碰撞）由 C. B. Batistella 等人开发的模型来确定。C. B. Batistella 的研究结果得出以下一些结论。

① 蒸发效率随系统压力的增加而降低，见表 2-3。

表 2-3 不同系统压力下的蒸发效率

系统压力/mmHg	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
蒸发效率/%	88	86	78

注：1mmHg=133.322Pa。

这是因为气相中随着压力的增大，分子密度加大，分子碰撞次数就增加，因而气相中非理想性增加。

② 蒸发效率随冷凝器冷凝温度的增高而降低，见表 2-4。

表 2-4 不同冷凝温度下的蒸发效率（压力= 10^{-4} mmHg）

冷凝温度/K	273	333	353
蒸发效率/%	88	78	72

这是因为随着冷凝温度的升高，凝结物的再蒸发会加剧。因此，对于有些不能在过低温度下冷凝的物质，就要选择适宜的冷凝温度，既要考虑系统的正常运转要求，又要兼顾蒸发效率。

③ 蒸发效率随蒸发器与冷凝器的间距增大而降低，见表 2-5。

表 2-5 蒸发器与冷凝器不同间距下的蒸发效率

间距/mm	5	10	20	50
蒸发效率/%	94	92	88	60

这是因为间距加大，将有更多的蒸气分子占有空间，因此发生分子碰撞的概率加大。

④ 蒸发效率随蒸发器与冷凝器的配置不同而不同，见表 2-6。

表 2-6 蒸发器与冷凝器的不同配置方式下的蒸发效率

配置方式	同心圆, 径向蒸发	平行板	同心圆, 反径向蒸发
蒸发效率/%	90	88	51

从表 2-6 中可以看出，同心圆型反径向蒸发器蒸发效率最低，这是因为如果气流是沿着向蒸气体积减小的方向移动，分子碰撞概率加大，气相中非理想性增加。

J. Lutisan 和 J. Cvengros 指出，对于较小的同心圆型蒸发器，其半径 $< 200\text{mm}$ 时，径向蒸发和反径向蒸发其蒸发效率相差较大；当半径 $> 200\text{mm}$ 时，这种影响很小。

(2) 进料温度对蒸馏效率的影响

Jan Cvengros 等人就进料温度对蒸馏效率的影响进行了研究，其实验条件为：内蒸发圆筒直径为 30mm ，其壁面温度为 90°C ($T_w = 363\text{K}$) 或 110°C ($T_w = 383\text{K}$)，蒸发器与冷凝器间距为 30mm ，蒸发器长度不限。

① 不同进料温度对液膜厚度的影响。图 2-2 表示了不同进料温度下液膜厚度沿轴向的变化规律。

由图 2-2 看出，液膜厚度随着进料温度的增加而急剧下

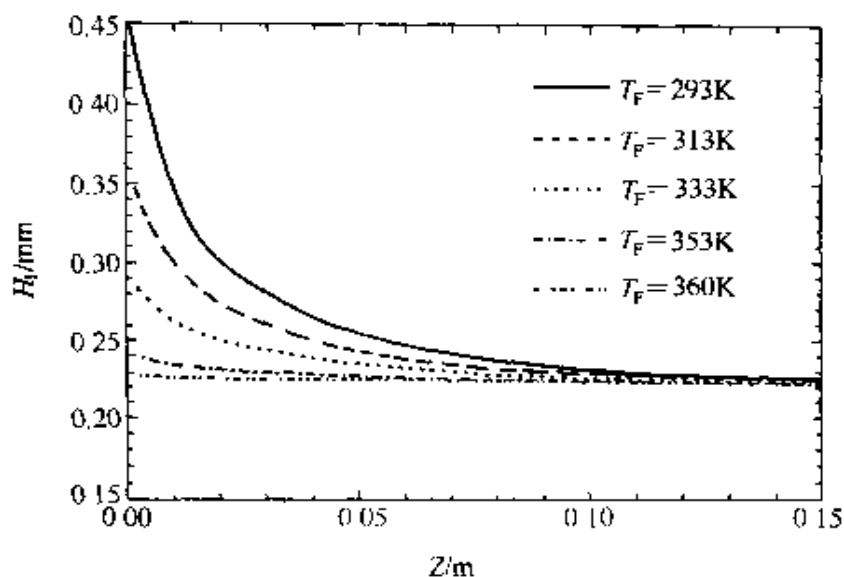


图 2-2 不同进料温度下液膜厚度与位置的关系

$$\Gamma = 6 \text{ L/(h} \cdot \text{dm)}, T_w = 363 \text{ K}$$

Z —蒸发圆筒轴向距离; H_f —液膜厚度; T_F —进料温度

降, 而且随着温度的增加, 其衰减长度 (指从蒸发器顶部至达到最终膜厚及温度的长度) 越短。例如 $T_F = 353 \text{ K}$ 时, 衰减长度为 50 mm , 而 $T_F = 313 \text{ K}$ 时, 衰减长度为 100 mm 。

② 不同进料温度对薄膜表面温度的影响。图 2-3 表示不同进料温度下薄膜表面温度沿轴向的变化关系。

由图 2-3 看出, 不同进料温度下, 其液膜表面温度 T_s 的渐进值是一致的, 在该例中这个渐进值 $T_s = 358 \text{ K}$, 与 T_w 的温度差为 5 K 。但是, 由图也可看出, 不同进料温度下, 达到液膜表面温度的衰减长度也不同——进料温度越低, 这个长度越大, 也即进入蒸发器后被加热时间越长。

③ 不同进料量对液膜表面温度的影响。图 2-4 表示了当进料温度一定, $T_F = 313 \text{ K}$, 蒸发器加热壁面温度 $T_w = 363 \text{ K}$ 时, 不同进料量与液膜温度的关系。

由图 2-4 看出, 当进料温度一定而进料量不同时, 随着进

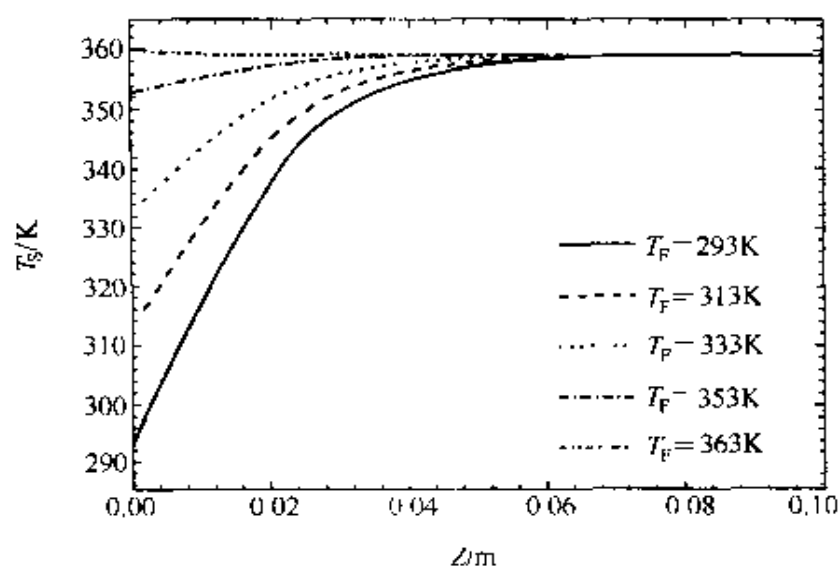


图 2-3 不同进料温度下液膜轴向温度沿轴向变化的关系

$$\Gamma = 6 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{dm}), T_w = 363 \text{ K}$$

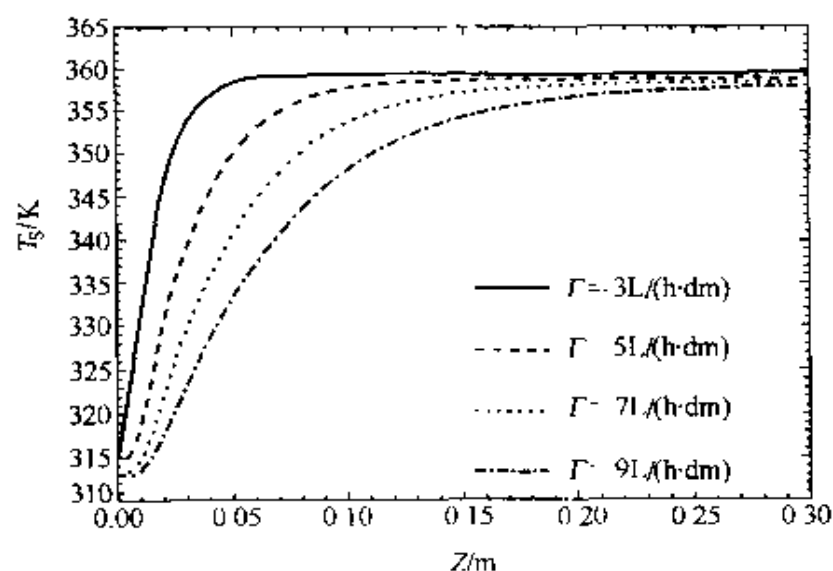


图 2-4 进料温度一定, 不同进料量与液膜温度的关系

料量的增加, 欲达到液膜表面温度的衰减长度越大, 即在蒸发器内部需加热的时间越长。

以上结果表明, 在给定的工作条件下, 在进入到蒸发器之前, 将进料预先加热到接近于稳态条件下液膜的表面温度是有

利和有效的。否则，随着进料温度与液膜表面温度差越大，蒸发器内部加热时间越长，同时液膜厚度衰减长度越大，因此蒸发器效率越低。

2.3.2.2 惰性气体对传质效率的影响

Juraj Lutisan 和 Jan Cvengros 研究了惰性气体对分子蒸馏分离过程中传质效率的影响。该研究针对邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 和癸二酸二丁酯 (DBS) 混合物体系，并利用氮气作为惰性气体，得到如下结果。

① 混合物中组分不同浓度比（即 X_{DBP} 不同）时，惰性气体起始浓度对传质效率的影响见图 2-5。

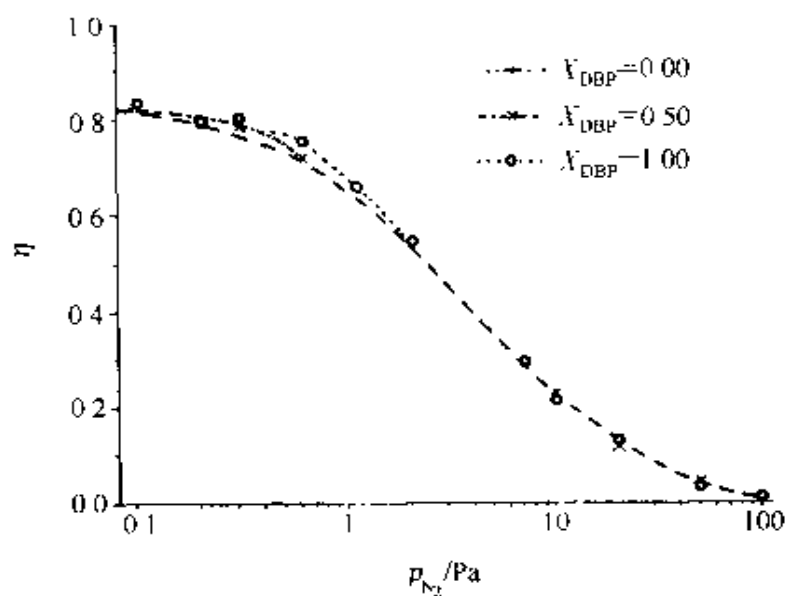


图 2-5 混合物中组分不同浓度比时，惰性气体起始浓度对传质效率的影响

蒸发温度 373K，冷凝温度 273K，板间距 10mm

图 2-5 表示惰性气体起始浓度 p_{N_2} 对传质效率 η 的影响。可以看出，函数关系 $\eta = f(p_{N_2})$ 呈 S 形状特征。当 $p_{N_2} \ll p_A^0 X_A + p_B^0 X_B$ 时，惰性气体对 η 几乎没有影响， η 接近

于1；而 $p_{N_2} \gg p_A^0 X_A + p_B^0 X_B$ 时，则 η 就为很小的值，此时蒸馏速率决定于扩散速率。

② 蒸发器与冷凝器不同间距时，惰性气体起始浓度对传质效率的影响见图 2-6。

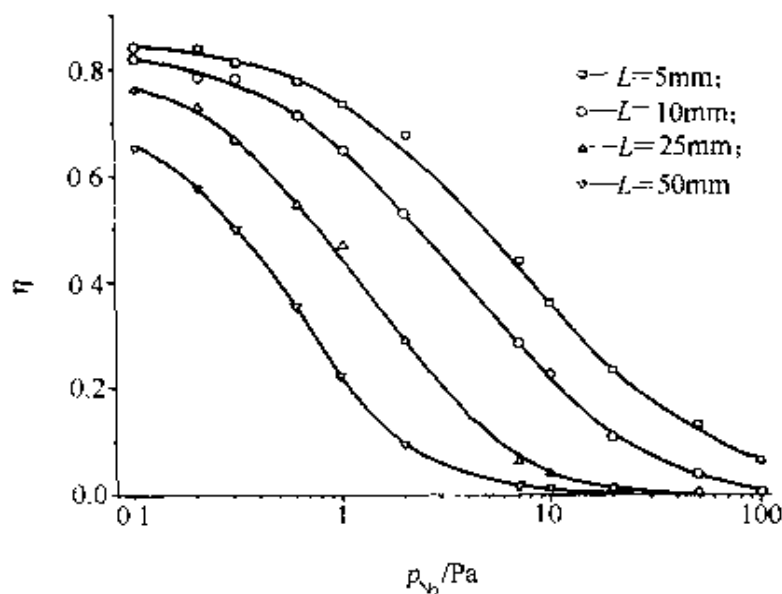


图 2-6 不同板间距时，惰性气体起始浓度对传质效率的影响

蒸发温度 373K，冷凝温度 273K， $X_{1,RP} = 0.5$

由图 2-6 看出，当板间距 L 增大时，传质效率 η 减小。

③ 蒸发温度不同时，惰性气体起始浓度对传质效率的影响见图 2-7。

由图 2-7 可以看出，在有惰性气体存在的情况下，蒸发温度 T_1 越高，传质效率越高。

④ 冷凝温度不同时，惰性气体起始浓度对传质效率的影响见图 2-8。

由图 2-8 可以看出，冷凝温度 T_2 越高，则传质效率越低，这是由于冷凝器表面再蒸发造成的。从图 2-8 还可看出惰性气体浓度越低，上述影响越显著。

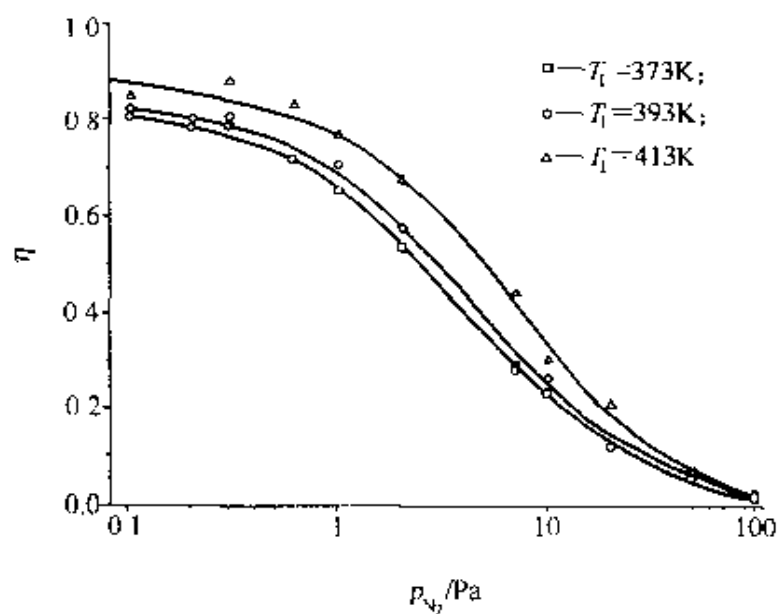


图 2-7 不同蒸发温度下，惰性气体起始浓度对传质效率的影响

冷凝温度 273K，板间距 10mm， $X_{\text{DHP}} = 0.5$

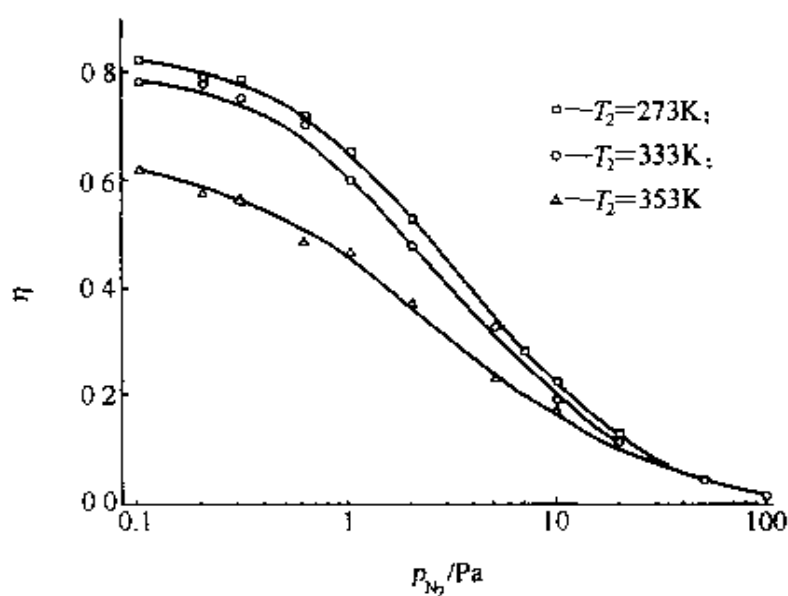


图 2-8 不同冷凝温度下，惰性气体起始浓度对传质效率的影响

蒸发温度 373K，板间距 10mm， $X_{\text{DHP}} = 0.5$

在高真空条件下，惰性气体（不凝气）对分离过程的影响，是影响分子蒸馏过程分离效率的一个重要因素，因此，被

分离物质在进入分子蒸馏器前应进行必要的脱气处理。但实验证明,当惰性气体压力比被蒸馏液体压力低得多时,惰性气体的影响很小。

2.3.2.3 热量和质量传递阻力对分离效率的影响

蒸馏过程中,在忽略热量和质量传递阻力影响时,接近平衡条件下两种混合物的相对挥发度依式(2-7)表示为:

$$\alpha = \frac{p_1}{p_2}$$

而在分子蒸馏条件下(极高真空度),处于非平衡条件时,相对挥发度依式(2-6)表示为:

$$\alpha_r = \frac{p_1}{p_2} \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

对于平衡蒸馏过程,分离度等于热力学的相对挥发度(p_1/p_2),其中 p_1 和 p_2 是所要求的温度下组分 A 和 B 的蒸气压。在完全不平衡的蒸馏过程或是达到动力学极限条件下,分离度期望值达到 $(p_1/p_2) \sqrt{M_2/M_1}$ 。人们预测,实际情况的分离度应在二者之间。然而,若考虑分子蒸馏过程中热量和质量传递阻力后,会出现一种新的情况。

Arijit Bose 等人研究了分子蒸馏过程中热量和质量传递对分离效率的影响。研究表明,分子蒸馏过程的分离程度不仅取决于各组分之间的相对挥发度,还取决于液相的传递阻力及界面传递阻力,以及其间的热量传递阻力。

Arijit Bose 等人对 NOP-EHS [邻苯二甲酸正辛酯与癸二酸二(2-乙基己基)酯] 混合物进行了模拟计算,得到如图 2-9 和图 2-10 所示结果。

(1) 初始温度与分离度的关系 (图 2-9)

由图 2-9 可以看出,在接触时间较短(0.1s)的情况下,

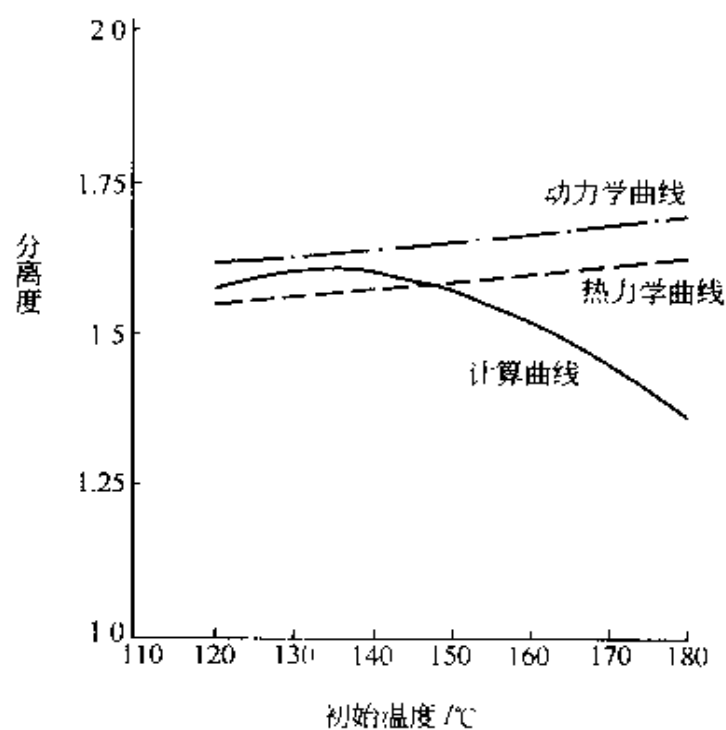


图 2-9 初始温度与分离度的关系
 $X_{NOP} = 0.4$, 接触时间 = 0.1s, 蒸气压力 = 0.1Pa

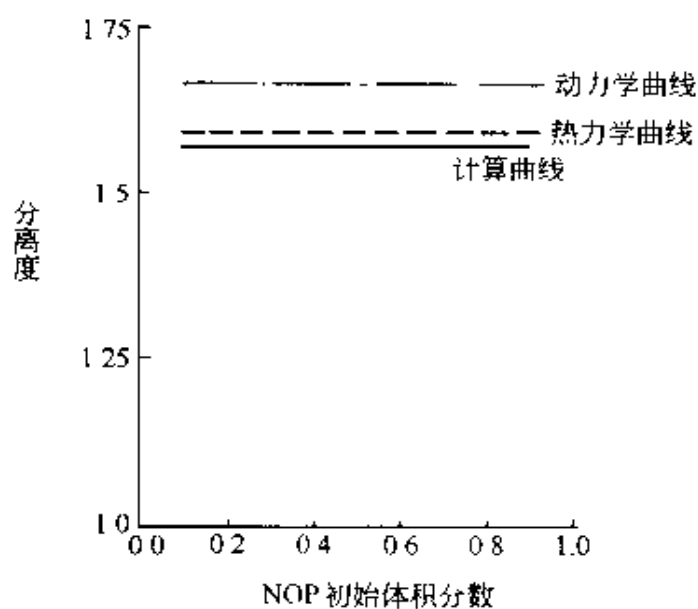


图 2-10 不同组分对分离度的影响
 初始温度 = 151°C, 接触时间 = 0.1s, 蒸气压力 = 0.1Pa

在较低温度范围内实际分离度曲线（计算曲线）在动力学曲线及热力学曲线之间，而当温度较高时，分离度计算曲线逐渐远离动力学曲线及热力学曲线，此时，传质阻力的影响十分明显。

（2）不同组分对分离度的影响（图 2-10）

由图 2-10 可以看出，在计算条件下，混合物 NOP-EHS 物系的化学组成对分离度无多大影响。

（3）无传热阻力或传质阻力下初始温度对分离度的影响（图 2-11）

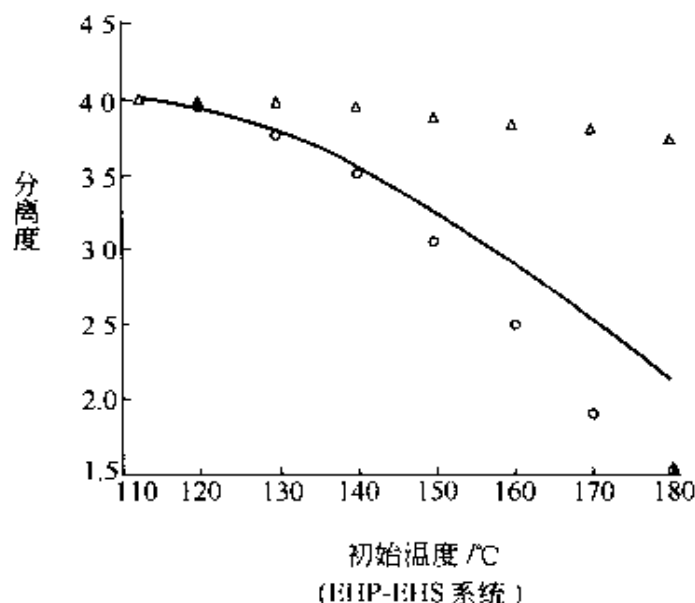


图 2-11 无传热阻力或传质阻力下初始温度对分离度的影响

图 2-11 中，“△”代表假定没有传质阻力的情况，“○”代表假定没有传热阻力的情况。而实际情况如图中曲线所示，说明传热、传质阻力的影响是两种因素综合作用的结果。

（4）接触时间与分离度的关系（图 2-12）

Arijit Bose 等人还对 NOP-EHS 及 EHP-EHS[邻苯二甲酸二(乙基己基)酯与癸二酸二(2-乙基己基)酯]两种混合物体

系进行模拟计算，得出了接触时间与分离度的关系，如图2-12所示。

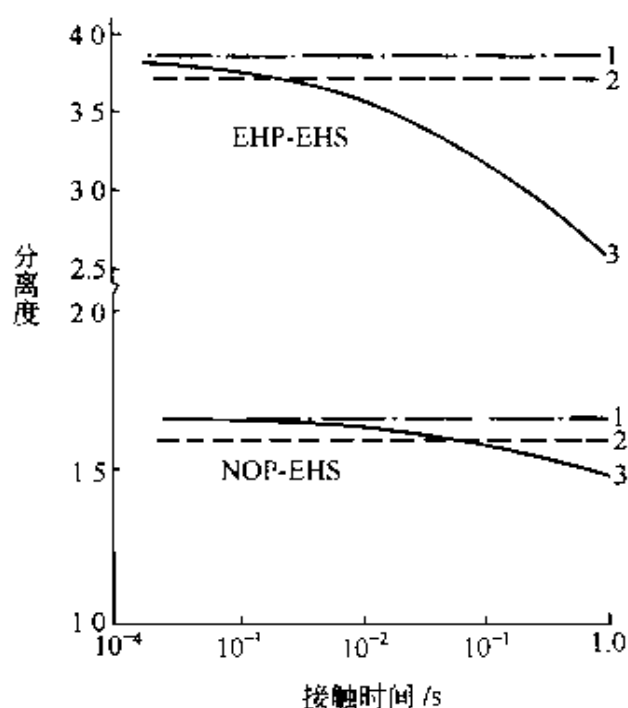


图 2-12 接触时间与分离度的关系

初始温度=151℃，初始组成 $X_1=0.5$ ，蒸气压力=0.001Pa

1—动力学曲线；2—热力学曲线；3—计算曲线

由图 2-12 可以看出，除 EHP-EHS 物系与 NOP-EHS 物系有不同分离度外，随着接触时间越长，热量与质量传递阻力越大，分离度越低，这是两种混合物系具有的共同规律。

综合上述，Arijit Bose 等人的研究结果表明，当温度较低时，实际分离度曲线接近热力学及动力学曲线；当温度较高时，实际分离度曲线远离热力学及动力学曲线，此时传质阻力影响比传热阻力影响大得多。

对分子蒸馏分离过程影响因素的研究，是近年来分子蒸馏技术研究的一个热点，对指导分子蒸馏的装置设计及工业化生

产中的工艺操作都具有十分重要的意义。

参 考 文 献

- 1 冯武文, 杨村, 于宏奇. 分子蒸馏技术及其应用. 化工进展, 1998 (6): 26~29
- 2 冯武文, 杨村, 刘玮, 于宏奇. 精细化工与高新分离技术. 精细与专用化学品, 2000, 23: 18~19
- 3 P Ridgway Watt. Molecular stills. London: Chapman and Hall, 1963
- 4 Norbert Kukia. Gentle distillation in chemical industry. Chemical Engineering World, 1997, 32 (5)
- 5 Juraj Lutisan, Jan Cvengros. Mean free path of molecules on molecular distillation. The Chemical Engineering Journal, 1995, 56: 39~50
- 6 Miroslav Micov, Juraj Lutisan, Jan Cvengros. Balance equation for molecular distillation. Separation Science and Technology, 1997, 32 (18)
- 7 Batistella C B, Maciel M R W. Modeling, simulation and analysis of molecular distillations: centrifugal and falling film. Computers Chem Eng, 1996, 20 (Suppl): S19~S24
- 8 Batistella C B, Maciel M R W, R Maciel Filho. Rigorous modeling and simulation of molecular distillations: envelopment of a simulator under conditions of non ideality of the vapor phase. Computers and Chemical Engineering, 2000, 24: 1309~1315
- 9 Klaus J Erdweg. Molecular and short-path distillation. Chemistry and Industry, 1983, 2 (5)
- 10 Juraj Lutisan, Jan Cvengros. Effect of inert gas pressure on the molecular distillation process. Separation Science and Technology, 1995, 30 (17): 3375~3389
- 11 Jan Cvengros, Juraj Lutisan, Miroslav Micov. Feed temperature influence on the efficiency of a molecular evaporator. Chemical Engineering Journal, 2000, 78: 61~67
- 12 Jan Cvengros, Alexander Tkac. Continuous processes in wiped films; 2. Distilling capacity and separating efficiency of a molecular evaporator with a

convex evaporating surface. Ind Eng Chem Process Des Dev, 1978, 17 (3): 246~251

- 13 Hickman K C D, Trevoy D J. Studies in high vacuum evaporation. Industrial and Engineering Chemistry, 1950. 44 (8)

第3章 分子蒸馏的分离流程及设备

分子蒸馏技术自出现以来，一直在不断发展。由于它涉及学科多、工艺装备复杂，并以相关技术发展为基础，因此，其开发研究多集中在发达国家。随着相关科学技术的进步，分子蒸馏在工艺流程及设备方面都在逐步完善。

分子蒸馏技术发展至今，无论是工艺流程还是分子蒸馏设备本身，都出现了多种类型和形式。这里介绍的流程和设备分属实验室和工业化应用两大类。

3.1 分子蒸馏的分离流程

3.1.1 流程的组成单元

分子蒸馏全套装置由以下系统组成（参见图 3-1 所示框图）。

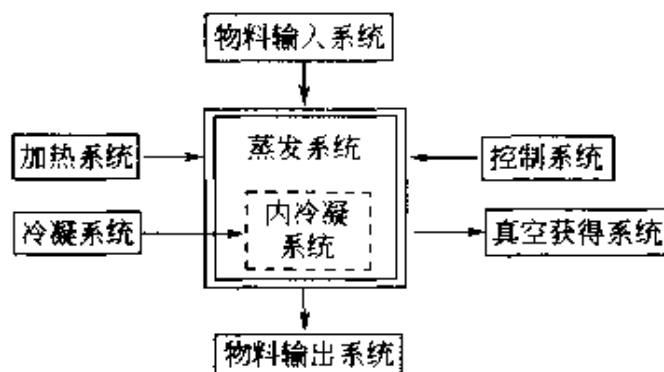


图 3-1 分子蒸馏系统组成框图

(1) 蒸发系统 以分子蒸馏蒸发器为核心，可以是单级，也可以是两级或多级。该系统中除蒸发器外，往往还设置一级

或多级冷阱。

(2) 物料输入、输出系统 以计量泵、级间输料泵和物料输出泵等组成，主要完成系统的连续进料与排料功能。

(3) 加热系统 根据热源不同而设置不同的加热系统。目前有电加热、导热油加热及微波加热等。

(4) 真空获得系统 分子蒸馏是在极高真空下操作，因此，该系统也是全套装置的关键之一。真空系统的组合方式多种多样，具体的选择需要根据物料特点确定。

(5) 控制系统 通过自动控制或电脑控制。

从图 3-1 中可以看出，分子蒸馏的分离过程是一个复杂的系统工程，其分离的效率取决于许多组成单元的共同作用。

3.1.2 分子蒸馏实验装置及工艺流程

目前在实验室开发中多以玻璃装置为主（如图 3-2），为便于工业化放大，也设计了小型金属制装置。

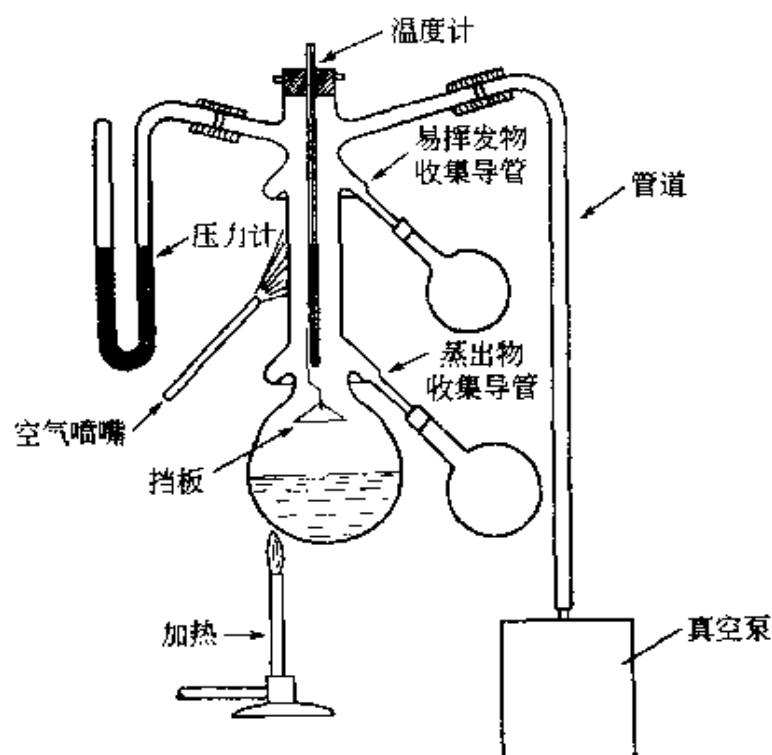


图 3-2 问歇瓶式分子蒸馏装置

3.1.2.1 早期的间歇瓶式分子蒸馏实验装置

图 3-2 为一简单的间歇瓶式分子蒸馏实验装置，它由蒸发器、冷凝器、蒸出物收集器、易挥发物收集器、真空泵及测量仪表等组成。

欲分离混合液首先装入蒸发器中，被加热后，液体中轻组分物质被蒸出，经过冷凝器后被冷凝，易挥发物通过上部导管进入易挥发物收集器，蒸出物通过下部导管进入蒸出物收集器。

3.1.2.2 内加热、外冷凝降膜式分子蒸馏实验装置

图 3-3 所示为内加热、外冷凝降膜式分子蒸馏实验装置，

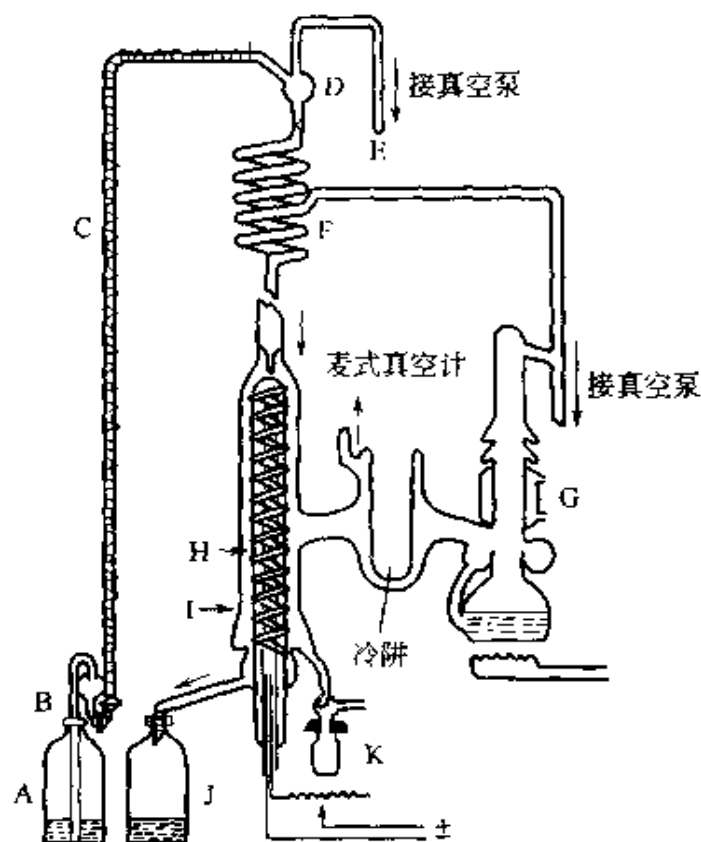


图 3-3 内加热、外冷凝降膜式分子蒸馏实验装置

A—进料贮油器；B—滴液速率计数器；C—进料液加热管；D—油气分离球；
E—真空管；F—脱气盘管；G—扩散泵；H—蒸发器；I—冷凝器；
J—蒸余物接受器；K—蒸出物接受器

全套装置由玻璃制成，可用于鱼肝油的分离等。

原料油放入瓶 A 内，通过滴液速率计数器 B 沿加热管 C 进入脱气盘管 F，此前设置一油气分离球 D，然后再进入一内加热、外冷凝的降膜分离器，蒸出物进入接受器 K，蒸余物进入接受器 J。流程系统中设有真空系统 E 及 G。

3.1.2.3 离心式分子蒸馏实验装置

(1) 简易离心式分子蒸馏实验装置（见图 3-4）

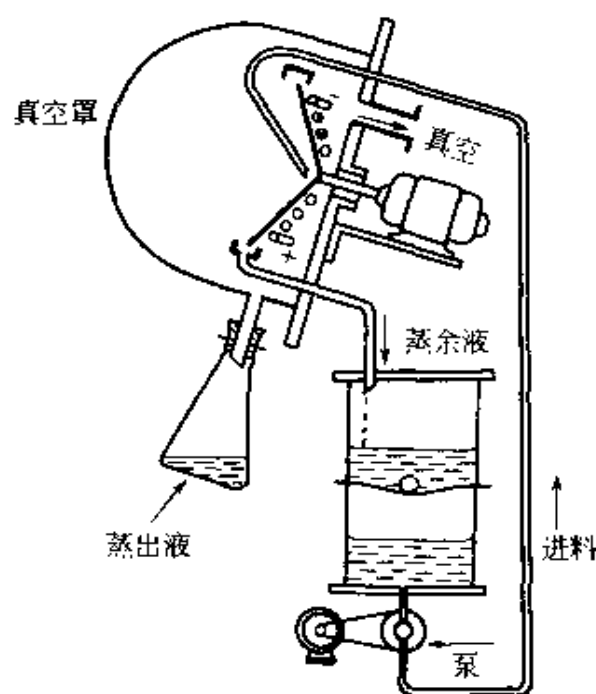


图 3-4 简易离心式分子蒸馏实验装置

该装置为早期的离心式实验装置，是一种带循环的间歇蒸馏装置。由泵从贮罐中将液体打入分离器内锥形盘中，由马达带动锥形盘旋转，而使液体形成薄膜，并向锥形盘周边移动，液膜被加热后，易挥发物被蒸出，在真空罩周围冷凝，顺着蒸出物液槽流出至蒸出液瓶中，蒸余物则顺蒸余物液槽流出至蒸余物贮罐中，蒸余物再循环蒸馏。

该装置实验流程简单，操作方便。

(2) 离心式分子蒸馏实验装置流程（见图 3-5）

图 3-5 为另一种离心式分子蒸馏实验装置，该装置的特点也是蒸余物可循环进入分子蒸馏器进行分离。

加料泵 B 将贮槽 A 中物料，经过预热器 C 打入离心式分子蒸馏器 D 中，蒸出物进入贮罐 J，蒸余物可经过热交换器 H 进入蒸余物循环槽 I，再返回分子蒸馏器再分离。流程中真空系统由真空泵、扩散泵等组成。

3.1.2.4 刮膜式分子蒸馏实验装置

图 3-6 所示为刮膜式分子蒸馏实验装置，由单级刮膜式分子蒸馏器、冷却器、缓冲罐、扩散泵、真空泵等组成。

图 3-6 中，实验物料存于原料罐 T_1 内，通过视镜观察并通过阀门控制进料速度。物料进入分子蒸馏器 H 后被分离，蒸余物及蒸出物分别由出料口进入贮罐 T_2 、 T_3 内，蒸余物及蒸出物均可返回原料罐再次循环分离。真空系统由真空泵、扩散泵等组成。

图 3-7 为北京化工大学新特科技发展公司开发的分子蒸馏实验装置之一。

3.1.3 分子蒸馏工业化装置及工艺流程

3.1.3.1 刮膜式分子蒸馏工业化装置及流程

在实际的工业应用中，由于所生产的产品质量通常有多方面的要求，或因为混合物中含有两种以上的组分要分离出来，这样，通过单级的分离装置就难以达到要求，往往需要设计多级分子蒸馏装置。图 3-8 为一个四级刮膜式分子蒸馏装置流程示意图。

图 3-8 中，物料由原料罐经计量泵 JP 进入一级薄膜蒸馏器 H_1 ，在 H_1 中主要完成脱气处理；脱气后的物料再经输送泵

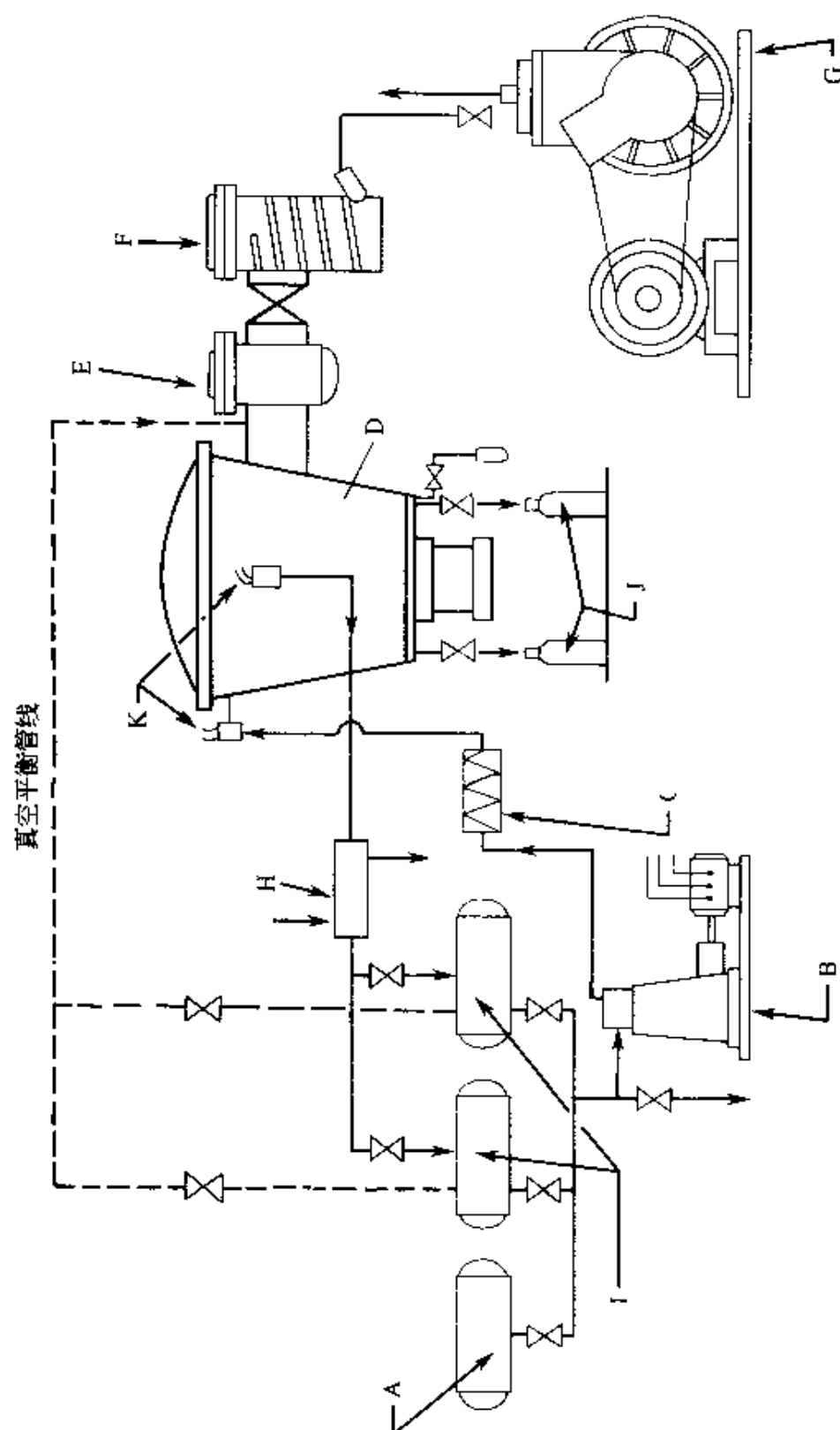


图 3-5 离心式分子蒸馏实验装置

A—进料液贮槽；B—加料泵；C 进料预热器；D 离心式分子蒸馏器；E 冷凝器；F 扩散泵；
G 扩散泵出口
H 蒸汽物热交换管；I 蒸汽物热交换管；J 蒸汽物循环槽；K—进料与蒸汽物出口

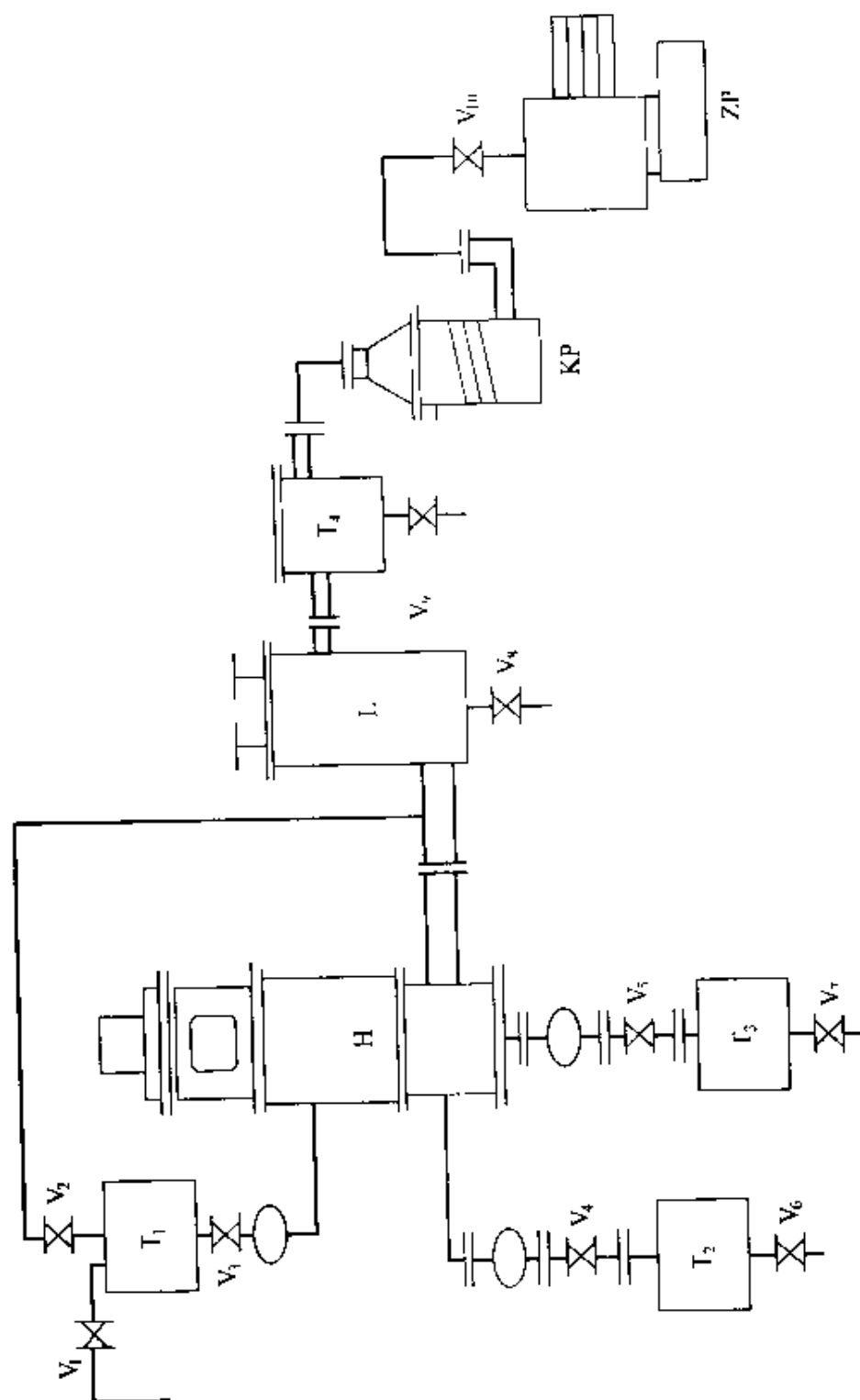


图 3-6 刮膜式分子蒸馏实验装置

T_1 —原料罐； T_2 —蒸出物贮罐； T_3 —扩散器； T_4 —分子蒸馏器； H —冷阱罐； $V_1 \sim V_{12}$ —阀门； ZP —真空泵； KP —扩散泵

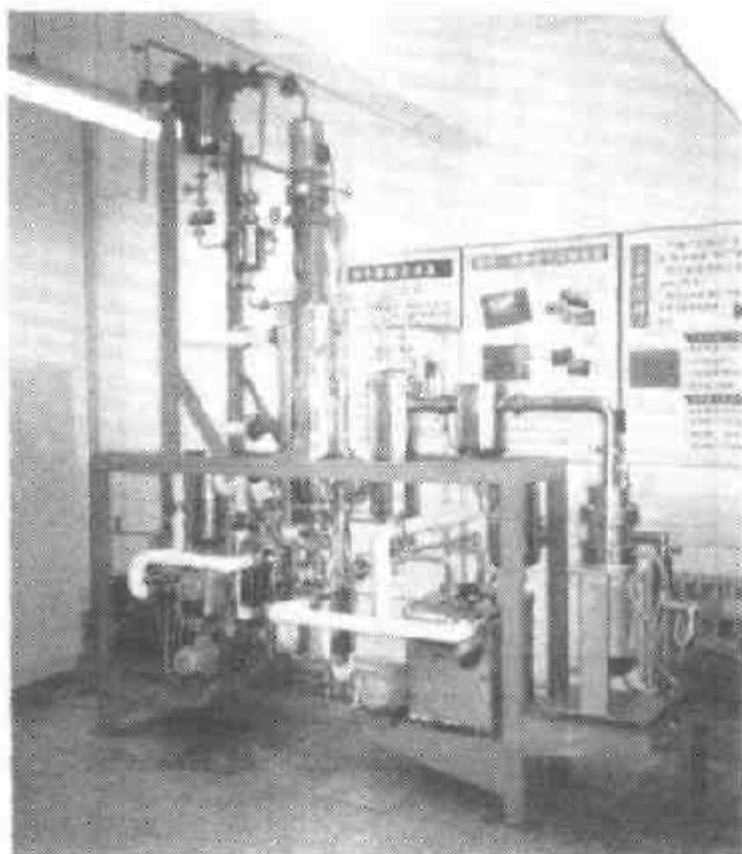


图 3-7 北京化工大学新特科技发展
公司开发的分子蒸馏实验装置之一

P_1 打入二级分子蒸馏分离柱 H_2 中，在此蒸出物进入贮罐 T_1 ，蒸余物经输送泵 P_2 进入三级分子蒸馏分离柱 H_3 ； H_3 的蒸出物进入贮罐 T_2 ，蒸余物经输送泵 P_3 进入四级分离柱；……直至最终蒸出物进入贮罐 T_4 ，蒸余物进入贮罐 T_5 。根据需要所有贮罐中的物料均可作为产品或副产品。流程中每一级都设有独立的真空系统、加热系统、冷却系统，并统一由中央控制柜（或电脑）控制。

图 3-9 为四级分子蒸馏工业化装置现场。它是由北京化工大学新特科技发展公司研究、制造的几十套装置之一。

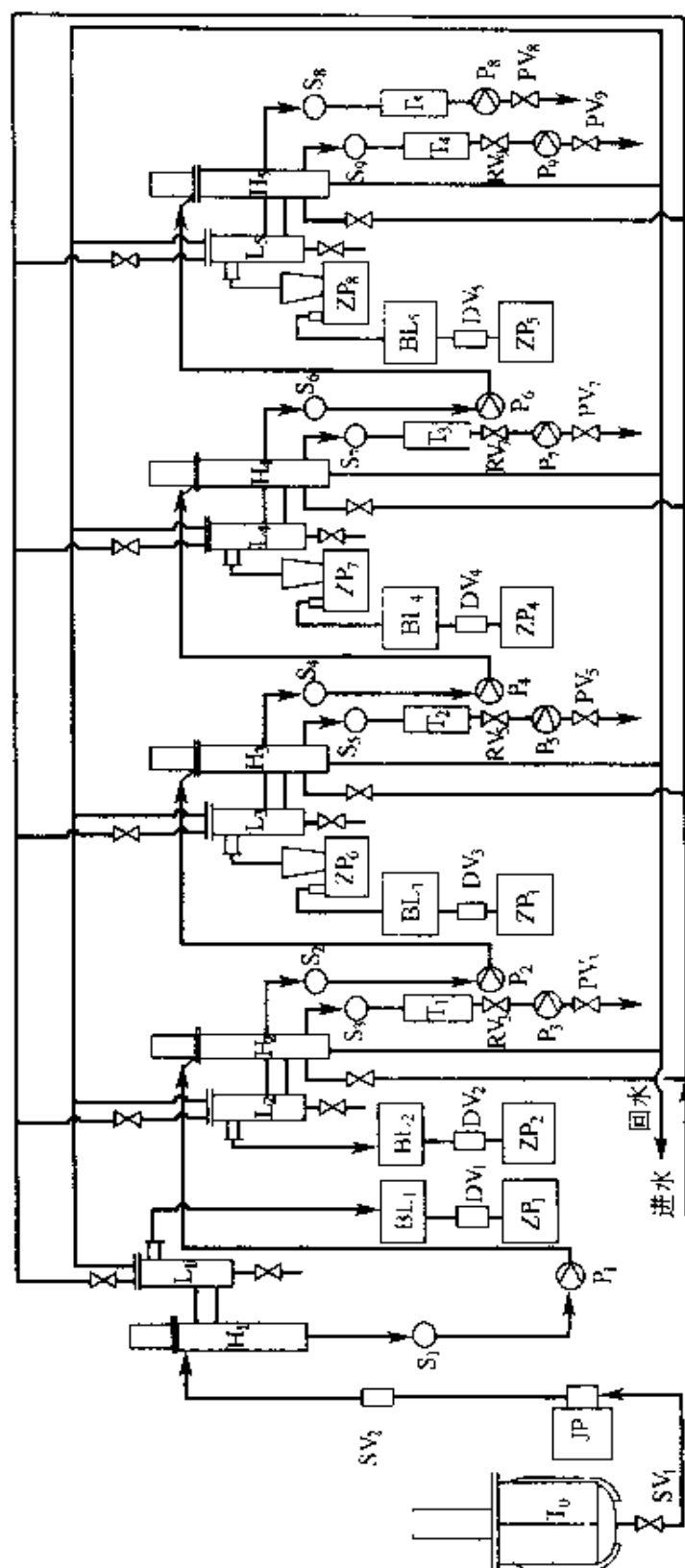


图 3-8 四级刮膜式分子蒸馏工业化装置流程示意图

T, (下标: 表示 1, 2, ..., 见图中。余同) — 贮罐; JP — 计量泵; H_i — 主分离柱;

L_i — ... 级冷阱; S_i — 视镜; HL_i — 二级冷阱; ZP_i — 真空泵;

P_i — 物料输送泵; SV_i、DV_i、RV_i、PV_i — 阀门

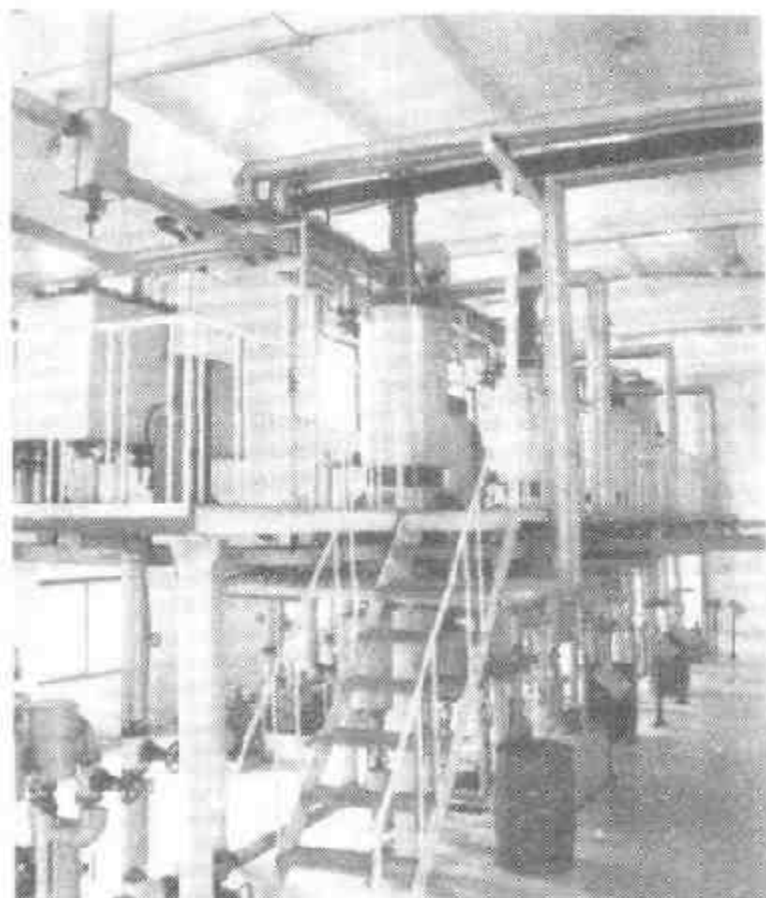


图 3-9 四级分子蒸馏工业化装置现场流程图

3.1.3.2 离心式分子蒸馏工业化流程

图 3-10 为离心式分子蒸馏工业化流程。该流程中主要由大型离心式分子蒸馏器及全套旋转泵与扩散泵组合的高真空系统组成，为提高真空系统效率，在真空泵前设置冷阱。生产中，原料通过进料泵打入原料罐，再由泵将物料经预热器后打入分子蒸馏器，分离后蒸出物分别进入馏出物罐及蒸余物罐，蒸余物可以循环再分离。

为了完成工业上多组分分离的目的，离心式分子蒸馏器也往往由多级蒸馏器并联或串联使用。图 3-11 为工业上多组离心式分子蒸馏器同时使用的实景。

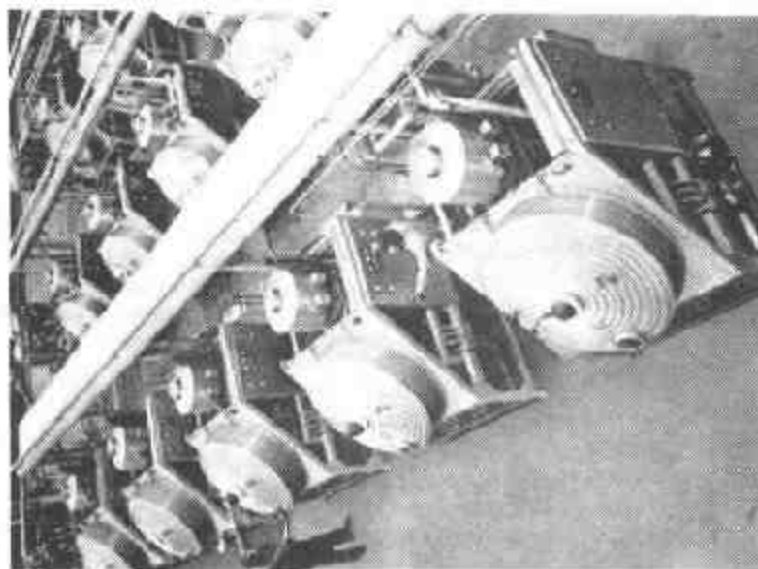


图 3-11 多组离心式分子蒸馏器

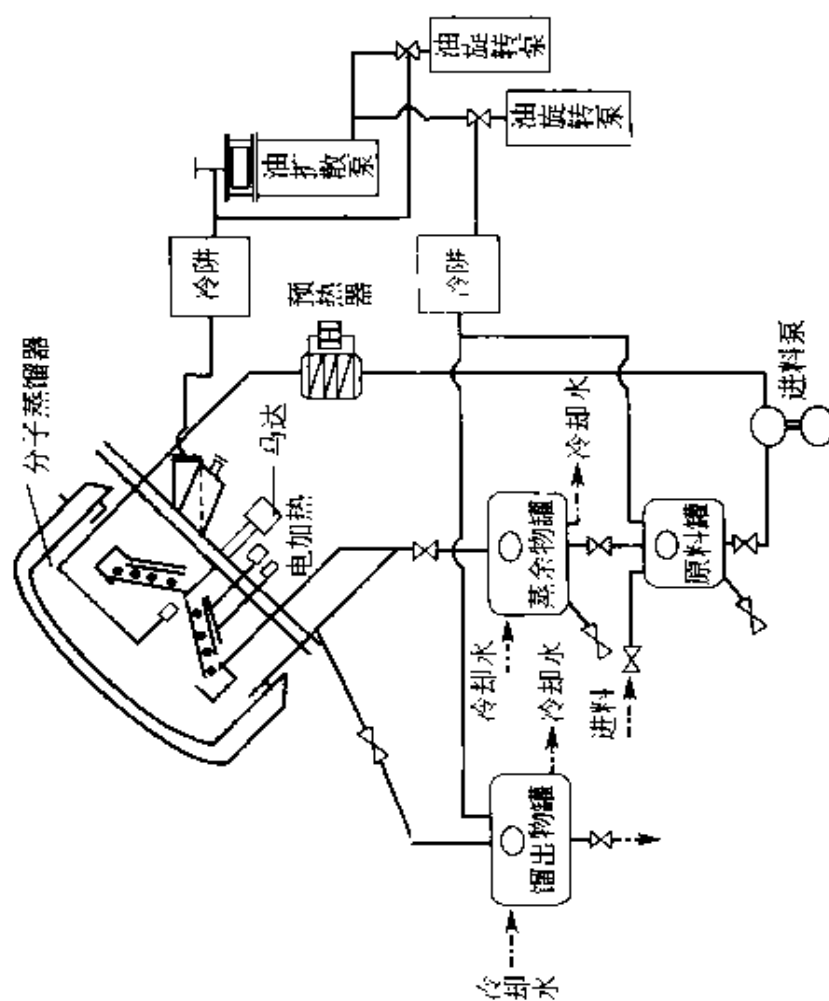


图 3-10 离心式分子蒸馏工业化流程

3.2 分子蒸馏蒸发器

从分子蒸馏技术的发展来看，分子蒸馏器的研制和开发是推动该项技术发展的关键之一。

从20世纪30年代至今，开发的分子蒸馏器结构类型已有多多种多样，从早期实验室使用的罐式、盘式、圆桶式，到后来出现的刮膜式及离心式等，其目的都是围绕着结构简单、操作稳定、分离效率高、投资省、易于工业化推广等诸因素进行改进。

到目前为止，对于工业化应用有前景的结构形式，归纳起来大致可分三类：即自由降膜式、旋转刮膜式及机械离心式。

3.2.1 自由降膜式分子蒸馏器

图3-12为自由降膜式分子蒸馏器示意图。该种分离器的特点是混合液由上部入口进料，经液体分布器使混合液均匀地沿塔壁向下流动，形成薄膜。液膜被加热后，由液相逸出的蒸气分子进入气相，并沿径向向内移动。易挥发物（轻分子）走向内部冷凝器的冷凝面而被冷凝，沿冷凝面下流至蒸出物出口；不易挥发物（重分子）其气相分子达不到冷凝面而返回液相，并达到气液两相平衡，此时，不易挥发物（蒸余物）沿塔壁下流至蒸余物出口。此分离器是在高真空下操作。

自由降膜式分子蒸馏器，其最大特点是设备结构简单，无转动密封件，易操作。但由于混合液膜较厚，蒸发速率低，蒸发效率差，该种形式目前已较少使用。

美国专利（US 4517057）介绍了另一种类型的自由降膜式结构（如图3-13），其特点是蒸发器设在内部。混合液由上部加入，经液体分布器使液体均匀分布在蒸发面上，易挥发物（轻分子）到达与蒸发面距离很短的冷凝面上而被冷凝分离，蒸出物与蒸余物分别由排出口排出。该分子蒸馏器还设置了蒸

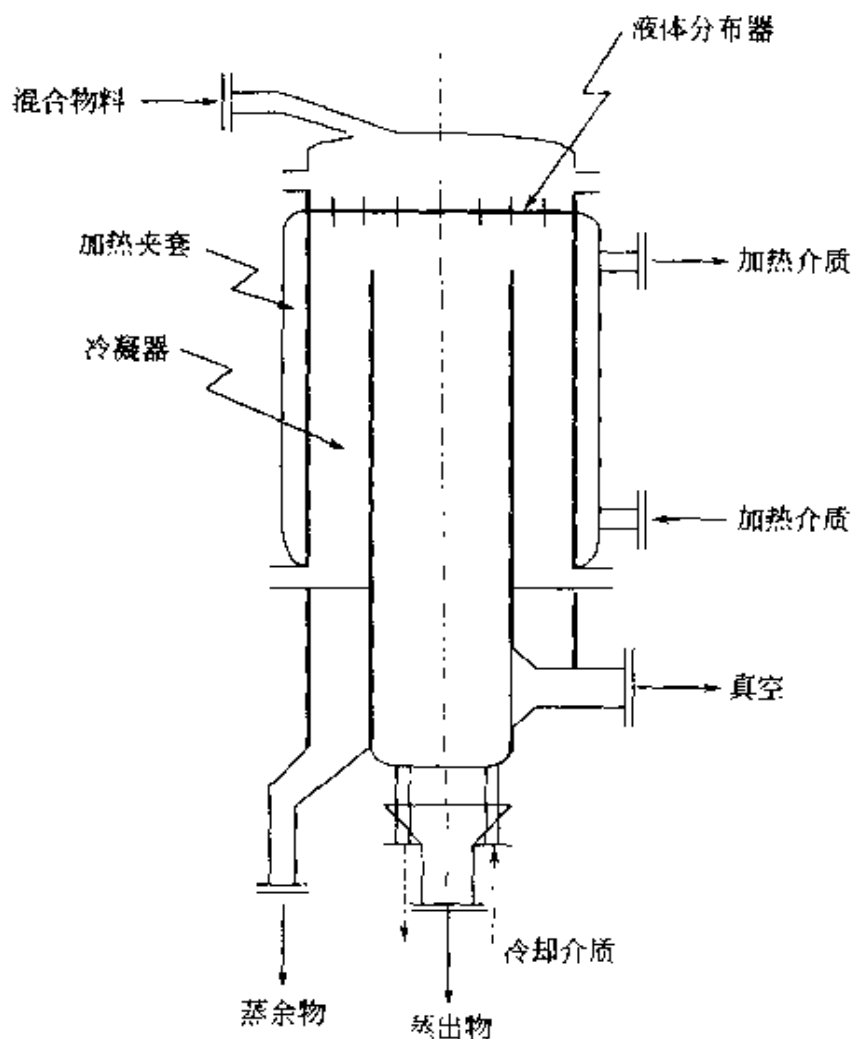


图 3-12 自由降膜式分子蒸馏器示意图

余物循环系统，可更有效地分离有效成分，提高产品收率。

3.2.2 旋转刮膜式分子蒸馏器

图 3-14 为旋转刮膜式分子蒸馏器示意图。该种分离器的特点是在自由降膜的基础上增加了刮膜装置。

混合液沿进料口进入，经导向盘将液体均匀分布在塔壁上，由于设置了刮膜装置，因而在塔壁上形成了薄而均匀的液膜。很明显，这就大大减少了液膜的传热、传质阻力，提高了蒸发速率，相应地提高了分离效率。

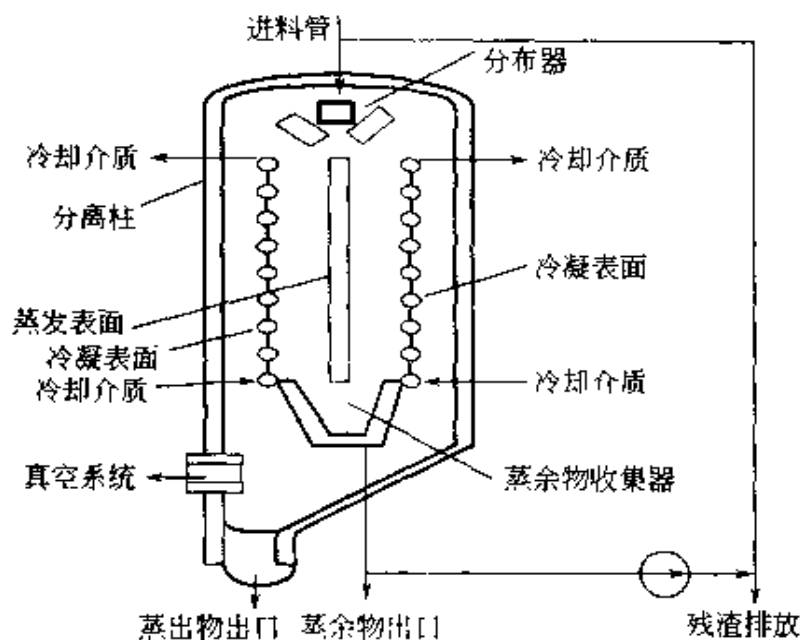


图 3-13 内蒸发面自由降膜式分子蒸馏器

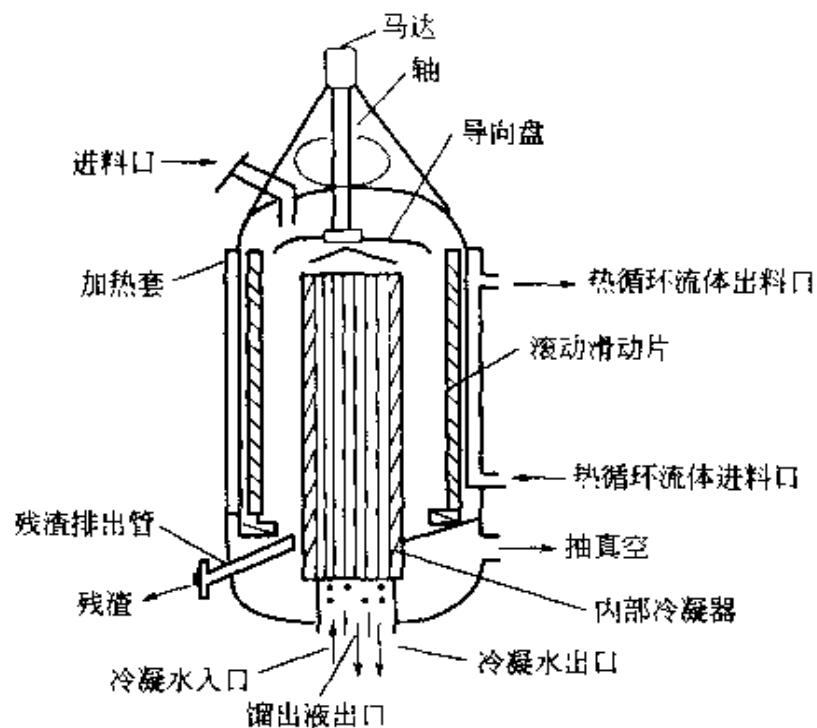


图 3-14 旋转刮膜式分子蒸馏器示意

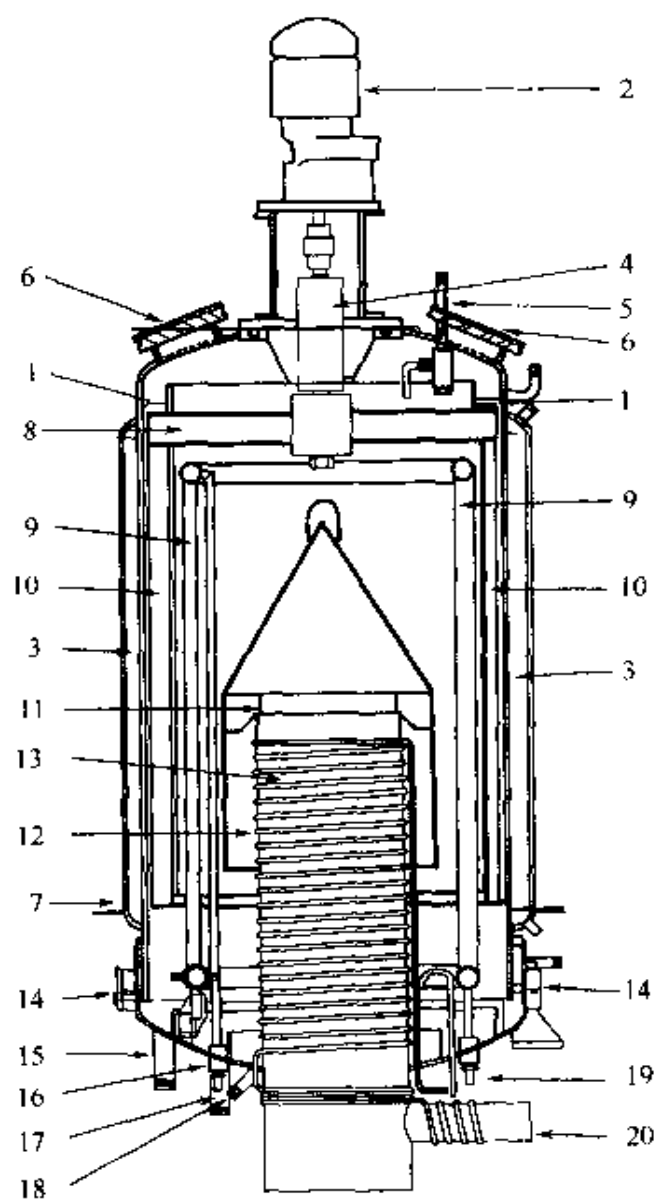
但该类型分离器因增加了刮膜装置，使设备结构复杂，更重要的是由于刮膜装置为旋转式，这就增加了高真空下的动密

封问题，但是随着相关技术的不断发展，该类型分子蒸馏器已发展得比较成熟，而且成为目前工业化应用最为广泛的型式。

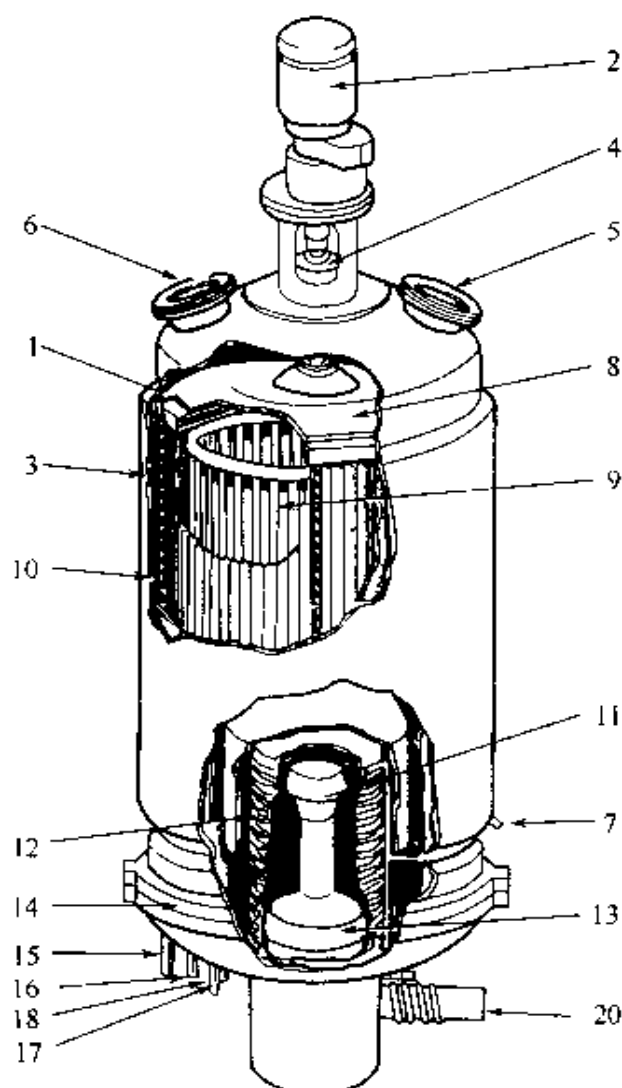
刮膜装置的设计是该种分离器的关键问题之一。随着物料性能不同，特别是黏度的不同，刮膜装置的设计应多种多样。

图 3-15 所示为一种类型的刮膜式分子蒸馏器的结构情况。

刮膜式分子蒸馏器的特点是较自由降膜式分子蒸馏器的



(a) 内部结构



(b) 外观及局部

图 3-15 刮膜式分子蒸馏器结构

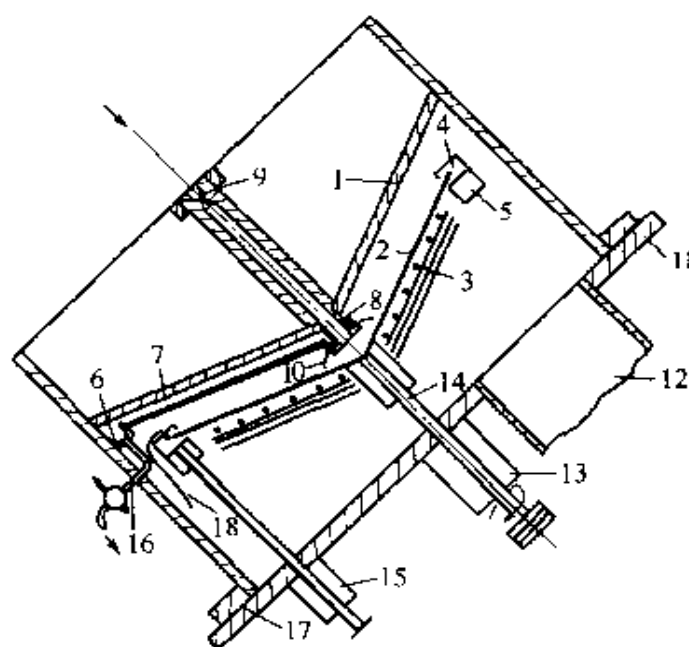
- 1—加料口；2 马达；3—蒸发器壁；4—油封填料箱；5 被蒸物料加料口；
 6—视镜；7—排水夹套；8 旋转器；9 冷凝器垂直管；10—碳质刮片；
 11—扩散泵喷头；12 扩散泵冷却油；13—扩散泵内真空；14 法兰；
 15 蒸余物出口；16—冷凝器入口；17—蒸馏物出口；18 冷凝液出口；
 19—冷凝水出口；20 真空泵接口

液膜薄、蒸发效率高，且对黏稠物质在一定范围内适用，但因其增加了转动搅拌装置，因此结构相对复杂，动密封要求较高。该种类型的装置是当今国际上普遍应用于工业化的型式。随着对其内部结构的不断改进，将具有更广阔的应用前景。

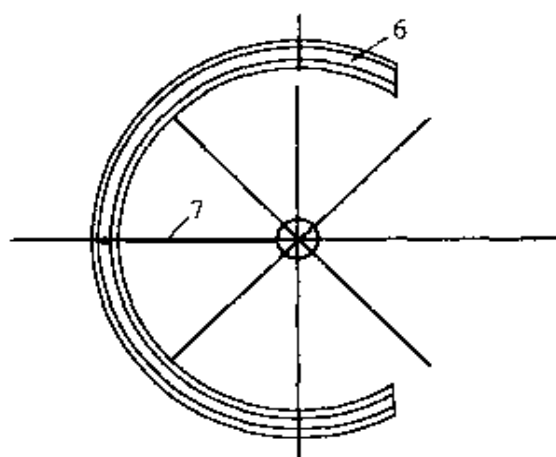
3.2.3 机械离心式分子蒸馏器

3.2.3.1 M 型离心式分子蒸馏器

蔡沂春发明的 M 型离心式分子蒸馏器如图 3-16 所示。



(a) 主体结构



(b) 环形集馏分总槽

图 3-16 M 型离心式分子蒸馏器

- 1—M 型冷凝封头；2—锥形蒸发转盘；3—傍热式电炉；4—环形集液槽；
5—水套；6—环形集馏分总槽；7—导管；8—集馏分杯；9—进料管；
10—防溅挡板；11—真空室底座；12—排气孔；13—转轴动密封；
14—转动轴；15—管装密封；16—馏分接收器导管；17—密封；18—测温计

其结构形式为蒸馏真空室与水平面成 $45^{\circ} \sim 60^{\circ}$ 角倾斜放置，蒸发面与冷凝面都呈倒置的斗笠状，两平面基本平行。该装置的最大特点是蒸发面与冷凝面间距可调，即可以随分离物系的不同（分子运动自由程不同）进行板间距调节，增加了该装置工业化应用的适用性。

3.2.3.2 带电传感加热器的离心式分子蒸馏器

美国专利（US 5334290）提供了一种带电传感加热器的离心式分子蒸馏器，如图 3-17 所示。

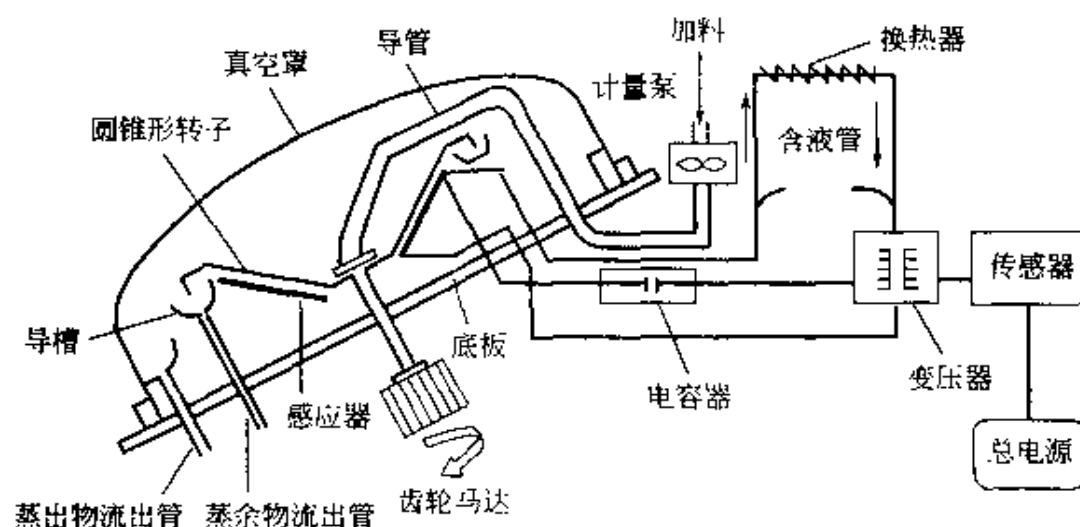


图 3-17 带电传感加热器的离心式分子蒸馏器

该蒸馏器由真空罩与固定底板组成外壳。混合液通过计量泵进入蒸馏器，通过导管加入圆锥形转盘锥底部，由于转盘由马达带动而以一定速度转动，混合液沿转盘底部流向周边而形成很薄的液膜，转盘下部设有感应电加热装置，因而液膜被蒸发，易挥发物被蒸出遇真空罩冷凝后沿导槽由蒸出物流出管排出，蒸余物则由导槽沿蒸余物排出管排出。

3.2.3.3 立式离心式分子蒸馏器

图 3-18 为 Hickman 研制的另一种形式的离心式分子蒸

馏器。

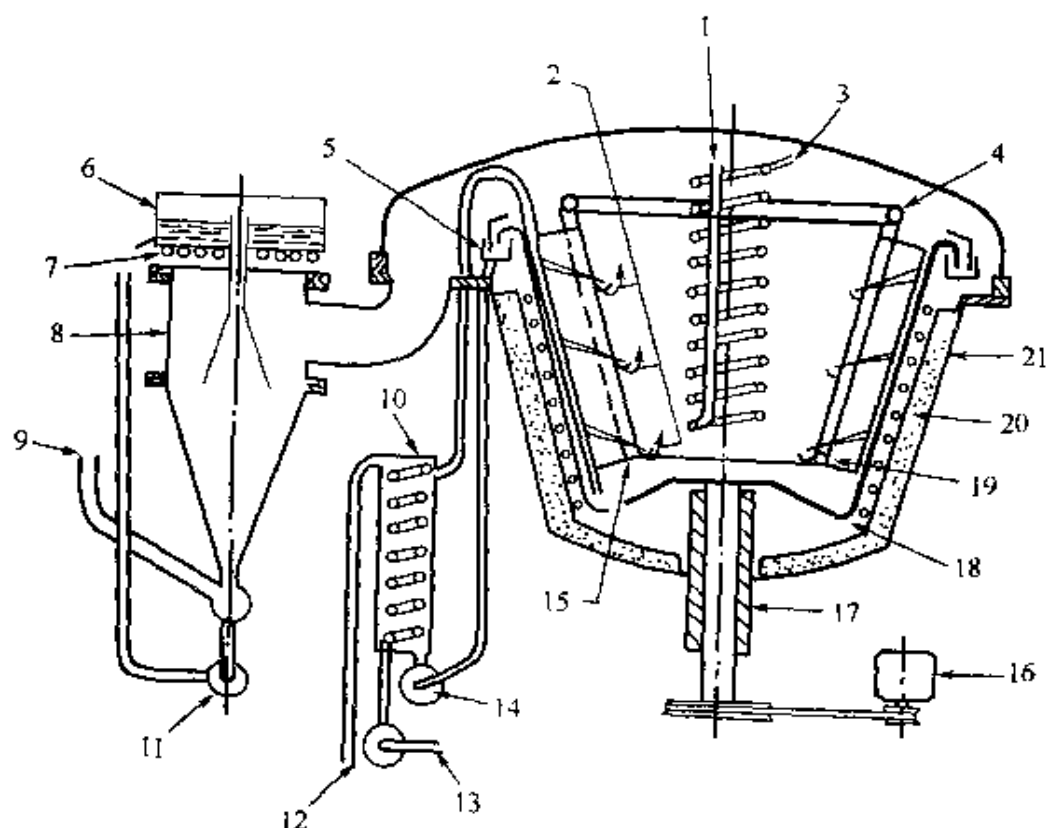


图 3-18 立式离心式分子蒸馏器

- 1—冷却水入口；2 蒸出物出口；3、4—冷却水出口；5 蒸余物贮槽；
 6—喷射泵炉；7 喷射泵加热器；8 喷射泵；9—泵连接管；10—热交换器；
 11—喷射泵炉加料泵；12—蒸余物出口；13—进料泵；14—蒸余液泵；
 15—冷却水入口；16—电机；17—轴；18—旋转盘；
 19—冷凝器片；20—加热器；21—导热层

该装置由进料泵 13 将混合液打入热交换器 10，物料经热交换器被预热后进入分子蒸馏器旋转盘 18，旋转盘由电机 16 经过接轴 17 带动旋转，旋转盘中混合液经加热器 20 加热后，液相蒸发，易挥发组分遇冷凝器 19 被冷凝。冷凝器由三层叶片组成，每层都有独立的冷凝液出口。蒸余物经泵 14 打入热

换热器 10, 被冷却后由蒸余物出口 12 流出。

该分离器直接与真空喷射系统相连。

总之, 离心式分子蒸馏器的特点是液膜薄, 蒸发效率高, 生产能力大, 另外其显著优点是可以使蒸发面与冷凝面间距可调, 但是因其机械结构较复杂, 在工业化应用推广上受到一定限制。

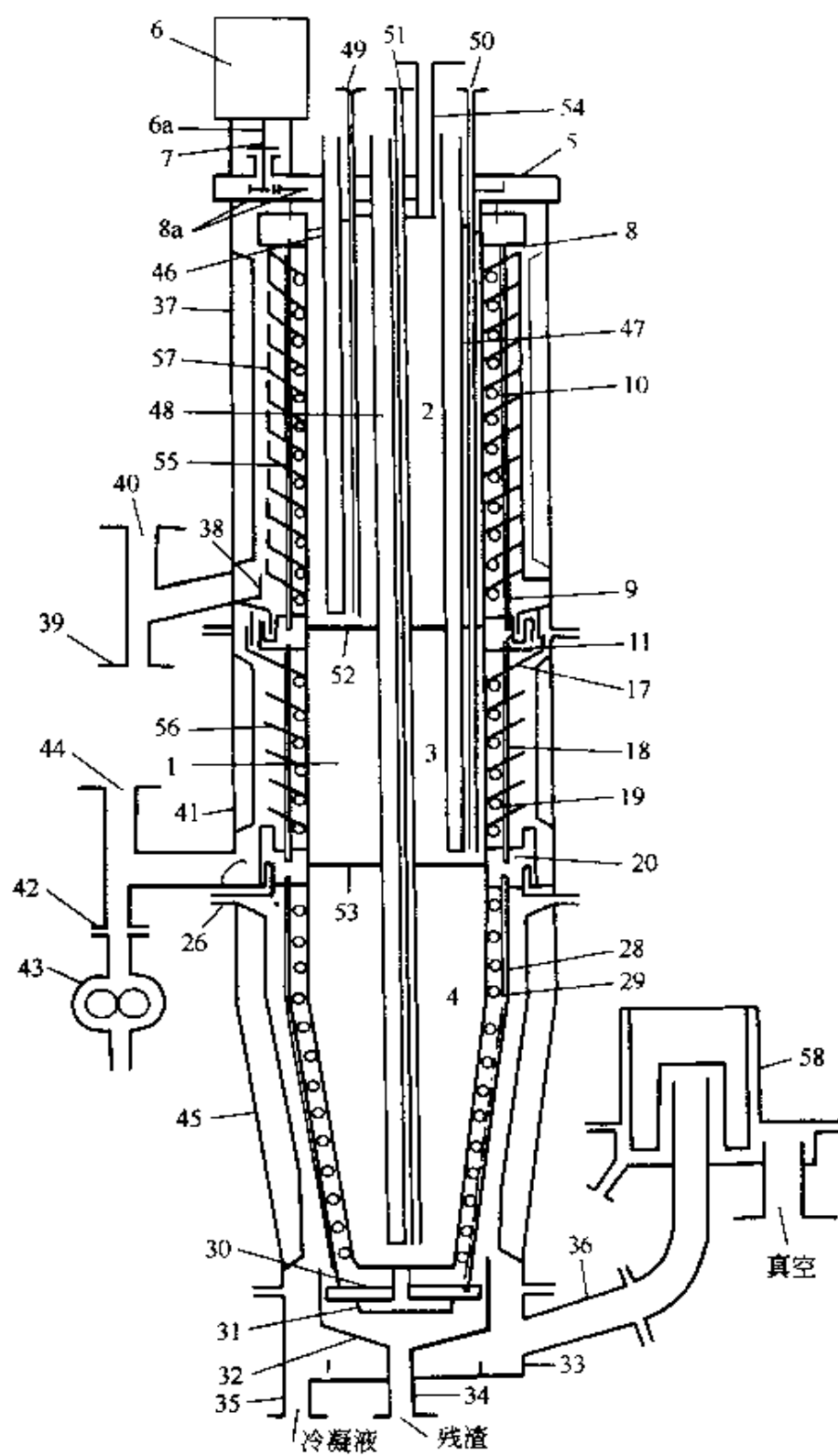
3.2.4 多级分子蒸馏器

对于多组分液体混合物, 为了获取多种馏分或提高产品纯度, 可设计组合在一个装置中的多级分子蒸馏器, 由此可以减少流程设计中许多设备的组合。

美国专利 (US 4053006) 提供了一种新型的多级分子蒸馏器, 是由三级分子蒸馏段组合而成。如图 3-19 所示, 其中 (a) 为该蒸馏器的主体结构, (b)、(c) 所示为该蒸馏器的级间局部结构。

如图 3-19 所示, 液体由进料管加料, 经液体分布器将进料液均匀分布后, 沿加热壁向下流动, 液体被加热后蒸气中轻分子移向冷凝器, 沿冷凝壁下流。被加热液体由一根转动轴带动的三级刮膜板按一定转速转动, 使之形成薄的液膜。一级 (低真空级) 液膜流向级间隔离板收集液槽后, 再导流进入二级 (真空平衡级), 然后再导流进入三级 (高真空级), 经过三级后的残液由下部残液出口排出。经过冷凝后的蒸出液分别由各级冷凝液出口排出。各级真空段均设有真空系统。

该种多级蒸馏装置的优点为工艺流程简单, 节省设备材料, 无级间输送系统, 节约能耗, 且由于各级设置单独的真空系统, 操作条件可调, 因此, 该装置可大大提高分离效率。与单级装置相比, 其结构复杂, 要求级间密封严格, 但它仍不失



(a) 主体结构

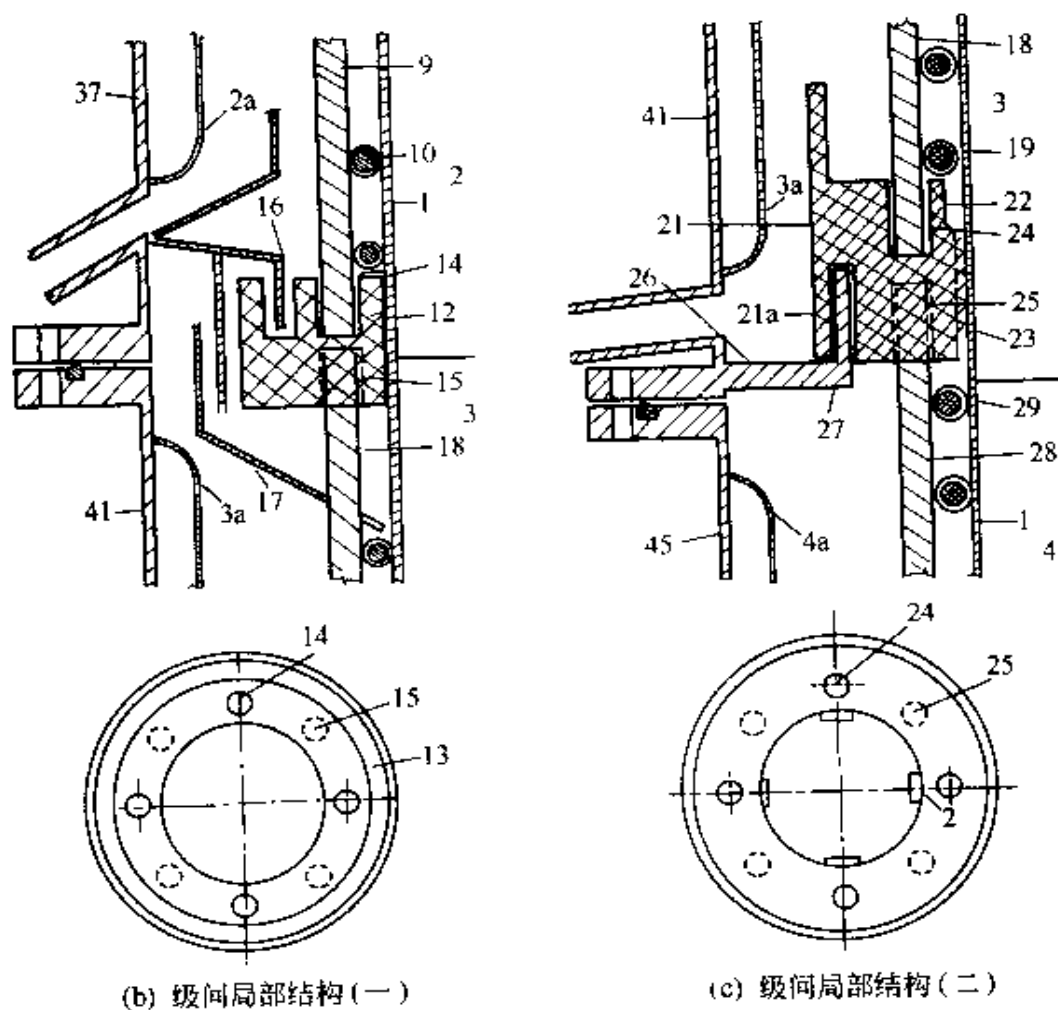


图 3-19 多级分子蒸馏器

- 1—蒸发器；2—低真空级；3—平衡真空级；4—高真空级；5—上盖；6—电机；
 6a—轴；7—真空密封；8—驱动装置；8a—内轮装置；9, 18, 28—转动杆；
 10, 19, 29—刮膜片；11, 20—旋转真空密封；12—闭合环；13—溢流槽；
 14—上部连接孔；15, 25—下部连接孔；16—分液器；17—进料斗；
 21—闭合环；22—液体平衡槽；23—限量栓；24—闭合环上部连接孔；
 26, 38—液体收集槽；27—挡液环；30—底部驱动装置；31—轴承；
 32—集液漏斗；33—分离器底部；34—残留液出口管；35—蒸馏液出口；
 36—真空管；37, 41, 45—冷凝器；39, 42—冷凝液管；40, 44—真空连
 接管；43—齿轮泵；46, 47, 48—加热管；49, 50, 51—压力调节器连
 接管；52, 53—级间隔板；54—进料液管；55, 56—防溅液板；
 57—分馏器；58—冷却器

为提高装置效率的发展方向。

综上所述,降膜式分子蒸馏蒸发器由于液膜厚、效率差,除一些特殊过程外,已不适宜于工业应用。刮膜式和离心式分子蒸馏蒸发器是将来工业应用中的两种重要类型,而且随着更多的应用发展,该两种类型还会派生出许多适合不同物料的不同内部结构的型式。

参 考 文 献

- 1 冯武文,杨村,于宏奇.一种新型分离技术——分子蒸馏技术.化工生产与技术,2000,4:6~9
- 2 Hickman K C D. High-vacuum short path distillation; a review laboratories of distillation products. New York: Inc., Rochester, 1943
- 3 P Ridgway Watt. Molecular stills. London: Chapman and Hall, 1963
- 4 蔡沂春. M型离心式分子蒸馏器. CN 86105888 A. 1987
- 5 陈德裕. 悬锥型离心式分子蒸馏器. CN 2159819 Y. 1994
- 6 霍志勇,喻健良. 离心式分子蒸馏器加热装置的研究. 化工装备技术, 2000, 21 (3)
- 7 周增龙. 真空分子蒸馏静态电加热器. CN 2087327 U. 1991
- 8 李达刚等. 短程真空蒸馏分离设备. CN 1040151 A. 1990
- 9 高锦栋等. 高真空分子蒸馏设备中预热器的设计与控制. 黑龙江大学自然科学学报, 1998, 15 (2)
- 10 Jan Cvengros, Stefan Pollok, Miroslav Micov, Juraj Lutisaan. Film wiping in the molecular evaporator. Chemical Engineering Journal, 2001, 81: 9~14
- 11 Fauser, et al. Method and apparatus for short path distillation. US 4517057. 1985
- 12 Nuns, et al. Molecular distillation apparatus having induction-heating. US 5334290. 1994
- 13 Tkac, et al. Arrangement for multistage vacuum molecular distilling. US 4053006. 1997
- 14 Hickman K C D. US 2180053. 1939

- 15 Hickman K C D. US 2210928. 1940
- 16 Robbins F F. US 3054444. 1963
- 17 Smith A F. US 2955990. 1960
- 18 Muraldihara. Removal of pesticides from citrus peel oil. US 5558893. 1996

第4章 分子蒸馏技术的工业化应用

分子蒸馏技术是当今世界上发达国家流行的高新分离技术，由于世界各国的不断开发、应用，目前工业化应用的品种已达百余种，涉及国民经济的许多领域。对该项技术进行进一步的开发和应用，将是分离技术发展的方向之一。

4.1 分子蒸馏技术的应用范围

分子蒸馏技术本质上是一种液-液分离技术，不适宜于分离含固量大的液-固物系，但对溶液中微量固体粒子也有很好的分离作用。

4.1.1 分子蒸馏工业化应用原则

大量的工业化实践证明，对于液-液物系的分离，分子蒸馏的适用范围可归纳为如下原则。

① 分子蒸馏适用于不同物质分子量差别较大的液体混合物系的分离，特别是同系物的分离，分子量必须要有一定差别。

由分子蒸馏的分离原理可知，分子蒸馏的分离是依据分子运动平均自由程的差别进行的。不同物质的分子平均自由程差别越大则越易分离。

由公式（2-4）可知：

$$\lambda_m = \frac{k}{\sqrt{2}\pi} \cdot \frac{T}{d^2 p}$$

在体系的温度、压力一定时，该式可进而简化为：

$$\lambda_m = f\left(\frac{1}{d^2}\right)$$

即物质的分子运动平均自由程与分子的有效直径的平方成反比关系。分子的分子量越大，分子的有效直径就越大，在一定外界条件下（ T 、 p 一定）其分子运动平均自由程 λ_m 就越小，反之，则越大。由此，不同物质分子量的差异预示着 λ_m 的差异，也就表示着分离的难易程度。

根据作者多年的实验室及工业化实践经验，在实际应用中两种物质的分子量之差一般应大于 50，这与对分离程度的要求、所设计的分离器结构形式及操作条件的优化等因素有关。在作者经历的产品分离中，最小的分子量差别在 30 左右。

② 分子蒸馏也可用于分子量接近但性质差别较大的物质的分离，如沸点差较大、分子量接近的物系的分离。

由常规蒸馏的分离原理可知，两种物质的沸点差越大越易分离，这一原则对分子蒸馏也适用。对某些沸点相差大而其分子量相差较小的物系，也可通过分子蒸馏方法分离。原因在于，尽管两物质的分子量接近，但由于其分子结构不同，其分子有效直径也不同，其分子运动平均自由程也不同，因而也适宜于应用分子蒸馏进行分离。

③ 分子蒸馏特别适用于高沸点、热敏性、易氧化（或易聚合）物质的分离。

由分子蒸馏的特点可知，因其操作温度远离沸点（操作温度低）、被加热时间短，因此，对许多高沸点、热敏性物质而言，可避免在高温下、长时间的热损伤。特别对于从天然物质中提取有效物质、中草药中分离有效成分、某些易分解或易聚合的高分子物质的纯化等，分子蒸馏均提供了有效的分离方法。

④ 分子蒸馏适宜于附加值较高或社会效益较大的物质的分离。

由于目前分子蒸馏全套装置的一次性投资较大,除了分子蒸馏器本身之外,还要有整套的真空系统及加热、冷却系统等,因此作者认为,对那些尽管常规蒸馏分离不理想,但其附加值不高的产品,不宜采用分子蒸馏。

对某一物质的分离是否要采用分子蒸馏,怎样判断其附加值高低呢?除了从积累的常规知识来判断外,一般要用经济核算来判断。尽管分子蒸馏比一般常规蒸馏一次性投资大,但由于分子蒸馏在日常的连续化运转过程中,其操作费用低,而且产品得率高,其一次性投资较大的缺点并不一定影响产品的经济性。大量的实践证明,采用分子蒸馏技术后会极大地降低产品成本,提高产品质量。

另外,对那些附加值不太高,但社会效益较大的物质,采用分子蒸馏技术也是必要的,如沥青脱蜡。沥青是一种附加值不太高的物质,常用于铺设公路,由于其中多含蜡类物质而在公路的使用上受到限制,通过分子蒸馏可有效地脱除沥青中的蜡类物。对类似的物系,分子蒸馏也具有较好的应用前景。

⑤ 分子蒸馏不适宜于同分异构体的分离。

从分子蒸馏原理可知,由于同分异构体不仅结构类似,而且其分子量相等,分子平均自由程相近,因此难于用分子蒸馏技术加以分离。

作者认为,对于同分异构体的分离,可以采用溶剂法与分子蒸馏法相结合的技术,即先用溶剂法分离,再用分子蒸馏对物质进行溶剂的脱除及色素的脱除等。

4.1.2 分子蒸馏工业化应用领域

由分子蒸馏技术的原理及其特点来看,它可应用于工农

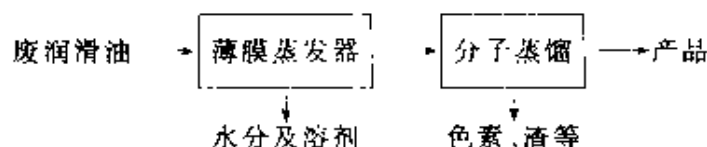
业、海洋业等领域的各个方面。

4.1.2.1 石油化工领域

(1) 原油的分离与精制 如生产低蒸气压油（如真空泵油等）；制取高黏度润滑油；碳氢化合物的分离；原油的渣油及其类似物质的分离等。

(2) 化工及精细化工 化工中间体的精制及表面活性剂的提纯等，如高碳醇及烷基多苷、羊毛酯酸、羊毛醇酸等的制取等。

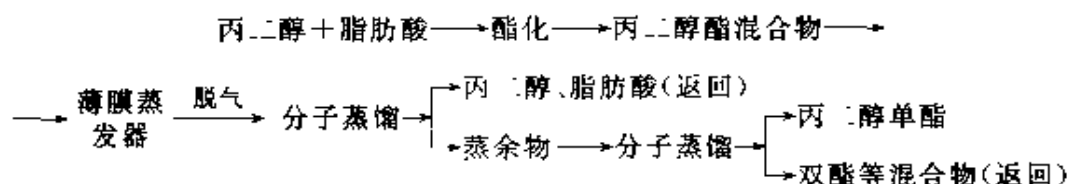
【例 4.1】 分子蒸馏精制废润滑油



4.1.2.2 食品工业领域

对混合油脂的分离，可获得 90%~95% 以上的单脂肪酸酯，如硬脂酸单甘油酯、月桂酸单甘油酯、丙二醇酯等；从动植物中提取天然产物，如精制鱼油、米糠油、小麦胚芽油等。

【例 4.2】 丙二醇酯的制取



4.1.2.3 医药工业领域

医药中间体的提纯及从天然物质中提取医药制品。如用分子蒸馏从天然鱼肝油中提取维生素 A，提取浓缩药用级合成及天然维生素 E，从天然物质中提取 β -胡萝卜素等；运用分子蒸馏技术还可获得激素缩体；制取氨基酸及葡萄糖衍生物等。

【例 4.3】 β -胡萝卜素的提取

可应用分子蒸馏提纯的磷酸酯类增塑剂还有许多,如磷酸三丁酯、磷酸三苯酯、磷酸甲苯二苯酯、磷酸二苯异癸酯等。同样,类似的物系还有邻苯二甲酸酯类的产品,如邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸丁苄酯、邻苯二甲酸二苯酯等;脂肪族二元酸酯类产品,如己二酸二辛酯、壬二酸二辛酯、癸二酸二丁酯;偏苯三酸酯类的产品,如偏苯三酸三辛酯、均苯四酸四辛酯等,都适合采用分子蒸馏技术进行纯化。

4.2 分子蒸馏在工业化应用中的作用

分子蒸馏技术作为一种最温和的蒸馏分离手段,克服了常规蒸馏操作温度高、受热时间长的缺点,可解决常规蒸馏无法解决的难题,因此有广阔的应用前景。根据分子蒸馏的分离原理和技术特点,同时,通过大量的工业化应用实践可以证明,分子蒸馏在工业化应用中具有独特的、多方面的优越性。

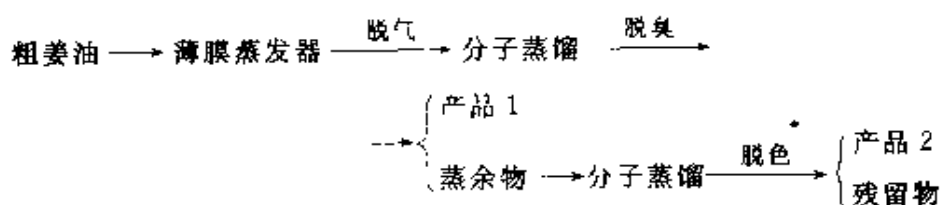
4.2.1 脱除热敏性物质中的轻分子组分

许多工业产品存在气味不纯、溶剂大量残存、杂质(单体)清除不净的问题,即产品中有大量轻分子物质分离不彻底,这类问题可运用分子蒸馏技术来解决。分子蒸馏技术可有效地脱除热敏性物质中的轻分子物质,提高产品质量。

4.2.1.1 产品的脱臭

产品中的臭馏分为轻组分,如香精香料脱臭、大蒜油脱臭、姜油脱臭、油脂的脱臭等。

【例 4.7】 姜油脱臭



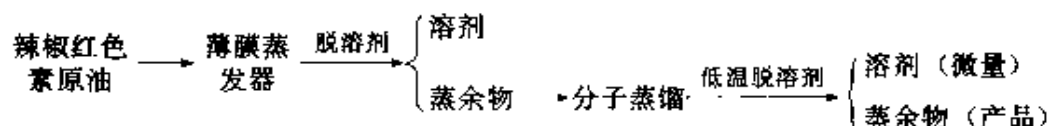
4.2.1.2 产品物质中脱溶剂

在工业产品的提纯中大量采用溶剂萃取法，其后果是产品中残存溶剂（绝大多数是有毒的有机溶剂），而采用常规蒸馏法清除这些溶剂时，又面临着因操作温度高、受热时间长而使产品在高温下分解或聚合的危险，因此给清除残留溶剂带来困难。由于常用的有机溶剂相对于大多数产品是轻分子物质，用分子蒸馏法很容易将其彻底清除。

【例 4.8】 辣椒红色素脱溶剂

传统的辣椒红色素提取法一般为溶剂萃取法，其最终产品中往往存在 1%~2% 的溶剂。经分子蒸馏脱溶剂后，产品中溶剂残留量可低于 0.002%，大大提高产品质量。

工艺路线如下：



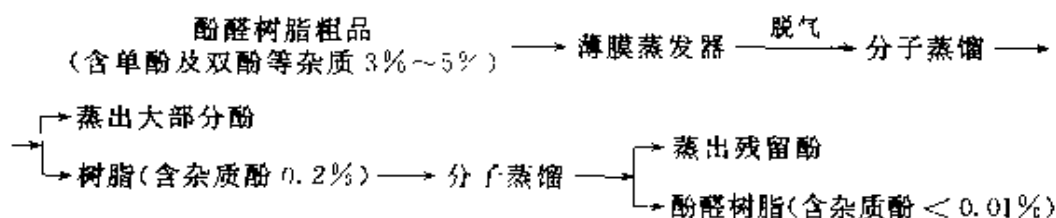
4.2.1.3 聚合物产品中脱单体

在由单体合成聚合物的过程中，总会残留过量的单体物质，并会产生一些非产品物质的小分子聚合物，这些单体或小分子聚合物是影响产品质量的主要问题。应用传统的蒸馏方法来清除这些“杂质”时，往往会因操作温度高而使聚合物分解或缩合，因此，产品质量得不到保证。

【例 4.9】 酚醛树脂中单体酚的脱除

酚醛树脂中一般含有 3%~5% 的单体酚及双酚等小分子物质，传统的方法是用真空蒸馏的方式脱除，但很难将单体酚脱除干净，而且酚醛树脂在高温下容易缩合变质，而采用分子蒸馏技术则能很好地解决这一问题。

工艺路线如下：



4.2.2 脱除产品的杂质及颜色

产品中的杂质除前面提到的轻分子（如单体）物质外，还有重分子物质，这里特别要提到产品色泽多为重分子物质所致。分子蒸馏可被用作有效的脱色及提纯手段，使产品纯度更高，色泽更好。如应用于脂肪酸及其衍生物、醇及其衍生物等的精制，这类产品如芥酸、亚油酸、亚麻酸、二聚脂肪酸、油酸酰胺、芥酸酰胺、油酸单甘油酯、硬脂酸单甘油酯、丙二醇酯、高碳醇等。

以芥酸酰胺的生产为例，反应后生成的混合物中不仅含有低沸点杂质，如脂肪腈及低碳脂肪酸酰胺等，而且含有一些聚合产物和色素等。由于芥酸酰胺的分子量大、热敏性强，采用常规蒸馏难以蒸出。若采用溶剂结晶法则能耗大、成本高、环境污染严重，而采用分子蒸馏技术生产出的产品不仅纯度高，而且色泽好。

4.2.3 降低热敏性物质的热损伤

对于很多热敏性的物系，采用传统的高真空蒸馏和分子蒸馏都可以将产品蒸出。习惯上人们通常认为选择设备投资较低的釜式蒸馏比较经济，但事实刚好相反，釜式蒸馏尽管投资低，但其对物料的损伤程度高出分子蒸馏几个数量级，产品得率上的年损失价值要远远大于分子蒸馏装置的年折旧费，而且釜式蒸馏也难以实现大规模生产。而采用分子蒸馏技术可有效地降低热敏性物质的热损伤，提高产品的得率，降低产品成本。

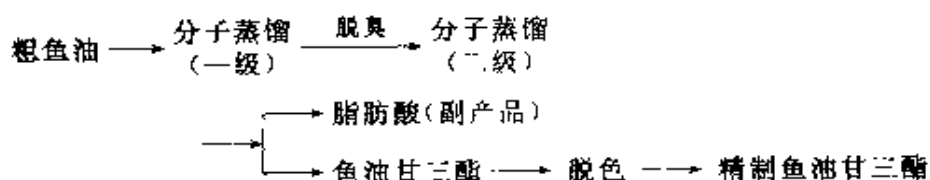
以采用釜式蒸馏和分子蒸馏分别进行鱼油乙酯的生产为例进行对比，釜式蒸馏物料温度在 200°C 以上，物料受热时间长达 2h；而分子蒸馏的物料温度仅在 130°C 左右，而且受热时间仅为几分钟（含管道中停留时间）。撇开分子蒸馏产品质量上的优势外，单就产品得率来说，分子蒸馏的得率比釜式蒸馏要高出 15% 左右。对于一个具有一定规模的鱼油厂来说，购置一套分子蒸馏装置的价格可以与采用常规蒸馏技术一年左右的产品损耗相抵。因此，对于有一定附加值的许多工业产品而言，分子蒸馏技术是十分经济可行的。

4.2.4 改进传统生产工艺，进行清洁生产

随着人类回归自然、保护环境意识增强，人类不仅需要绿色食品，同时也需要绿色的环境。这就需要许多新兴的生产技术在提供给人类优质产品的同时，又不能对环境产生污染，而分子蒸馏技术正是这样的一个代表，可以大大改进传统生产工艺，在保护产品免受污染的同时，而且还可更好地保护环境。

如传统的脱除甘油三酸酯中游离酸的方法为碱炼法，即先用 NaOH 使游离酸皂化，再经水洗将皂洗脱得到纯的甘油三酸酯，这种传统方法不仅使甘油三酸酯大量皂化，影响收率，而且使产品受到化学品的污染；更重要的是产生的大量废水极大地污染了环境。若采用分子蒸馏技术，则可变废为宝，在得到高品质的甘油三酸酯的同时，还可得到游离脂肪酸副产品，彻底避免了对环境的污染。类似的工艺有鱼油甘三酯脱酸、小麦胚芽油脱酸、米糠油脱酸、椰子油脱酸、大豆油脱酸等。

【例 4.10】 鱼油甘三酯的精制



4.2.5 改进传统合成工艺条件

对于许多加成反应，产物的质量与反应物的配比密切相关。传统的工艺由于没有有效的分离手段以清除产物中的游离单体，致使反应的物料配比及工艺受到了严格限制，从而影响产品的质量。采用分子蒸馏技术后，由于有了有效的分离手段，可以不必担心反应物配比中的过量，大大有利于某些反应的反应平衡及反应速度，优化了工艺操作条件，提高了产品质量。

例如，烷基多苷合成生产中，由于缩醛化反应是可逆的，正常生产时脂肪醇都需要过量，因此反应物中含有大量未反应的高碳醇，这些高碳醇必须要除掉，否则就会影响产品质量。如果没有有效的脱除醇的方法，前面合成过程中醇的用量就必然受到极大的限制，这样就难以合成出聚合度低而又分布窄的产品。若采用分子蒸馏技术进行脱醇，则不必限制合成过程中醇的过量情况，从而促进了产品合成工艺的优化，提高了产品质量。

4.2.6 分离产品与催化剂

分子蒸馏技术可用于产品与催化剂的分离，在得到高质量产品的同时，保护了可循环利用的催化剂活性。

在许多合成反应中，催化剂与产品需要分离开来。一方面而是产品质量的要求，需要将催化剂彻底分离掉；另一方面是一些价值昂贵的催化剂必须循环使用。对于产品与催化剂具热敏感性的物系，采用传统的蒸馏方法难以处理，而采用分子蒸馏可取得理想效果。

如在催化剂钴磷化合物催化下，用烯烃羰基合成制高级脂肪醇的工艺中，催化剂和产品醇要分离，可用二级蒸馏完成。

混合物 → 薄膜蒸发器 → 分子蒸馏 → $\begin{cases} \rightarrow \text{蒸出产品醇} \\ \rightarrow \text{蒸余物(催化剂返回利用)} \end{cases}$

通过上述处理，不仅得到了高质量的产品醇，而且极大地减少了催化剂的分解。

随着分子蒸馏技术工业化应用的推广，其多方面的优越性会更加显著。科学的发达，技术的进步都是以其实际应用来验证，第5章将以各方面的应用实例来介绍分子蒸馏技术的工业化应用情况。

参 考 文 献

- 1 冯武文，杨村，于宏奇，分子蒸馏——一项特殊的液-液分离技术，上海化工，1999，3-4：38~39
- 2 Arijit Bose, Influence of heat and mass transfer resistances on the separation efficiency in molecular distillations, Ind Eng Chem Fundam, 1984, 23: 459~465
- 3 小泽国男，公开特许公报（A），昭 62-273003，1987
- 4 阿尔夫里德·劳斯·万·克利夫，短程真空蒸馏液体碳氧化合物的混合物的过程和设备，CN 85109038 A，1986
- 5 Peter Kappenberger, Process for the further processing of the vacuum distillation residue in a crude oil refinery, US 4925558, 1990
- 6 Tatsuhiko Ozaki, Yasunari Hoshino, Hirokazu Matsueda, Method of separating sesamin and episesamin, US 5209826, 1993
- 7 Werner Schreiber, Michael Marky, Process for the preparation of a very pure commercial form of 4,2', 4'-trichloro-2-hydroxydiphenyl ether, US 4490562, 1984
- 8 Martin Fischer, Purification of vitamin D₃, US 4529546, 1985
- 9 Laxman Singh, Wayne K Rice, Method for producing wheat germ lipid products, US 4298622, 1981
- 10 Cheng Keat Ooi, Yuen May Choo, Ah Ngan Ma, et al, Recovery of carotenes, US 6072092, 2000
- 11 Fuenzalida Diaz, Miguel Angel Santiago, High efficiency method for obtaining an unsaponifiable fraction from black liquor soaps or crude tall oil, EP 0952208

A2. 1999

- 12 Russell I McIntyre, John P Redston. Tire cord finish, polyester cord produced therewith and tires using the polyester cord. US 4382993. 1983
- 13 Stephen S Chang, Lars H Wiedermann. Continuous manufacture of monoglycerides. US 3079412. 1963
- 14 Endre Markovits Schersl. High efficiency process for the recovery of the high pure sterols. US 6465665. 2002
- 15 Noel H Kuhrt, Rochester. Preparation of monoglycerides. US 2634279. 1953
- 16 Stevens, Langner, Parry, et al. Improvements in or relation to a process of obtaining a vitamin A concentrate from vitamin-containing fish liver oils. GB 658411. 1951
- 17 Clarke E C G. Improved vitamin A products and methods of preparation thereof. GB 579449. 1943

第5章 分子蒸馏技术的工业化应用实例

近年来分子蒸馏技术在工业化应用方面进展十分迅速，大量热敏物质的提取，特别是天然物质中有效成分的提取，已充分显示了分子蒸馏法在实际应用中的独特作用。由前几章所述，根据分子蒸馏技术的特点，它的应用十分广泛。依不同产品的要求，归纳起来，分子蒸馏技术可用于产品的脱溶剂、脱臭、脱色、脱单体及纯化等各个方面。本章试图通过几个典型工业化应用实例，阐述分子蒸馏技术在工业化应用中的重要作用。

5.1 从鱼油中提取 DHA、EPA

5.1.1 概述

EPA 和 DHA 分别是二十碳五烯酸 (eicosapentaenoic acid) 和二十二碳六烯酸 (docosahexaenoic acid) 的英文缩写，是对人体有多种生理功能的 ω -3 型多不饱和脂肪酸，主要来源于深海鱼油。近几年的研究表明，DHA 和 EPA 不仅具有降血脂、降血压、抑制血小板聚集、降低血液黏度等作用，而且还具有抗炎、抗癌、提高免疫能力等作用。因此，由 EPA 和 DHA 制成的各种形式的保健食品和药品普遍受到了人们的青睐，EPA 和 DHA 的提取技术也成为众多科学工作者开发的热点。

天然的 EPA 和 DHA 主要来源于海洋动物和海洋浮游植

物中，表 5-1、表 5-2 分别列出我国某些海产和淡水鱼、贝类中的 DHA 及 EPA 含量。

表 5-1 中国主要海产鱼、贝类中 EPA 和 DHA 含量

原 料	含量(占总脂肪酸) %		原 料	含量(占总脂肪酸) %	
	EPA	DHA		EPA	DHA
远东拟沙丁鱼	8.5	16.0	条 虾	11.8	15.6
鲱	7.4	22.8	梭子蟹	15.6	12.2
鲭	13.0	25.1	鳕 肝	8.9	18.5
马 鲛	8.4	31.1	马面鲀肝	8.7	20.4
带 鱼	5.8	14.4	鲑内脏	6.6	21.3
鲷	7.5	15.7	鲨	5.1	22.5
鲳	4.3	13.6	牡 蛎	25.8	14.8
鳎	5.0	19.1	缢 蛭	15.0	20.6
海 鳗	4.1	16.5	扇 贝	17.2	19.6
小黄鱼	5.3	16.3	毛 蚶	23.1	13.5
白 姑	4.6	13.4	蛤	19.2	15.8
鲑 鳟	10.5	19.0	青 蛤	18.4	11.3
鱿	11.7	33.7	卤虫幼体	19.4	
乌 贼	14.0	32.7	卤虫卵	7.8	0.5
对 虾	11.6	11.2			

表 5-2 中国主要淡水鱼、贝类中 EPA 和 DHA 含量

原 料	含量(占总脂肪酸) %		原 料	含量(占总脂肪酸) %	
	EPA	DHA		EPA	DHA
鳊 鱼	10.8	19.5	塘 鳢	6.1	14.4
鲢 鱼	11.1	11.7	鳊 鱼	2.6	5.3
青 鱼	2.7	12.2	河 鳗	3.3	7.6
草 鱼	2.1	10.4	黄 鳊	1.5	3.7
鳊 鱼	5.8	12.5	泥 鳅	4.8	8.6
鲤 鱼	1.8	4.7	白 虾	17.2	12.0
鲫 鱼	3.9	12.2	田 螺	12.3	2.4
鲫鱼卵	3.9	12.2	黄 蚬	5.2	7.2
乌 鳢	2.2	12.5	白玉蜗牛	3.9	2.1
鳊 鱼	3.7	12.0	多刺裸腹蚤	11.3	1.8

从表 5-1 列出的数据可以看出,在各种海洋鱼类中二十碳五烯酸(EPA)与二十二碳六烯酸(DHA)的含量各不相同,如鲑鱼、乌贼鱼等含量都比较高。

如何将这些 DHA、EPA 从鱼油中提取出来,成为世界各国研究的主要课题。目前,各国研制的方法有多种,如皂化酯化-尿素包合法、超临界萃取法、层析分离法;分子蒸馏法等。以上方法各有特点,各有利弊。例如,生产中已经普遍采用的皂化酯化-尿素包合法,是先将鱼油皂化,再用盐酸酸化,酸化油再与乙醇反应转化为鱼油乙酯,然后再对鱼油乙酯进行一次或多次尿素包合,最后经过脱色脱臭得到产品。这种方法尽管易于控制,但处理时间长、工艺复杂、成本高、产率低,所生产出的产品过氧化值高、有害杂质多、色泽差、鱼腥味大。更重要的是,这种方法无法改变原料所特有的 DHA 和 EPA 的比例,因此,难以满足市场对 DHA 和 EPA 各种不同比例产品的需求。

其他有些方法由于受到技术难度和技术经济性的限制,在工业化上难于推广。

作者通过实验研究及多年工业化实践,已成功地将分子蒸馏技术应用于鱼油精制(DHA+EPA 提取),并建成多个工厂,达到了国际先进水平。

5.1.2 实验研究

为了实现鱼油精制工艺的优化配制,在实验研究中分别进行了尿素包合法、超临界萃取法、分子蒸馏法的实验,最终选择了分子蒸馏法的生产工艺。

5.1.2.1 实验原料和方法

(1) 原料及试剂

① 鱼油原料采用 3 种不同的饲料用精制鱼油;② 尿素;

③95%食用乙醇；④去离子水；⑤无水乙醇；⑥氢氧化钠；⑦氯化钠。

(2) 分子蒸馏实验装置

实验装置为自行研制，其流程参见第3章图3-6。该实验装置为单级分子蒸馏器，实验中利用多次循环代替多级分子蒸馏器，因而对实验结果有些影响。

(3) 尿素包合法浓缩原理

尿素在从溶液中结晶时一般以正方晶体形式存在，但若尿素溶液和某些直链分子同时存在时，尿素结晶时可构成内壁为六方晶格的管道，直链的饱和脂肪酸能进入管道内形成尿素包合物，不饱和的脂肪酸中因存在双键增加了分子体积，因而含双链数目越多的脂肪酸越不易进入管道内形成包合物，这样，饱和的和低不饱和的脂肪酸就与尿素形成包合物而从溶液中沉淀出来，可被过滤除去，而EPA和DHA等高不饱和的脂肪酸则留在原溶液中被浓缩。

(4) 分子蒸馏法纯化DHA、EPA

鱼油乙酯混合物中含有20余种碳链长度不同的饱和及不饱和脂肪酸，由于不同脂肪酸分子量及分子结构的不同，其分子运动的平均自由程也不相同，因此，在一定的温度和压力下，分子蒸馏只能使特定链长的脂肪酸蒸馏出来。这样，经过多次蒸馏可将混合物按碳链的长短分成多个部分，从而可使EPA和DHA得到纯化。

(5) 样品分析方法

用气相色谱分析样品纯度。过氧化值按GB 5009.3-85中2.2条规定检测。

5.1.2.2 实验研究

(1) 鱼油酯化工艺的研究

① 酯化工艺的选择

鱼油的酯化方法很多,如皂化酯化法和一步酯化法等。皂化酯化法由于处理时间长,工艺复杂,容易使物料氧化变质及产生对人体不利的有害物质,因此本实验选择一步酯化法。

一步酯化法也即交酯化法,即甘油酯在碱性或酸性催化剂作用下直接与醇反应生成脂肪酸酯的方法。该方法工艺过程简单、成本低,其关键是原料中游离酸及水分等杂质的含量必须达到要求。本实验中采用的饲料鱼油为精制鱼油,采用的催化剂为氢氧化钠。

② 实验过程

取一定量的鱼油原料放入搅拌釜,加热至一定温度,在搅拌下缓慢加入 NaOH 的无水乙醇溶液(NaOH 及乙醇的量按一定比例加入),在恒温下反应一定时间,然后用盐水洗涤,得到鱼油乙酯。

(2) 鱼油乙酯提纯工艺的研究

① 提纯工艺的选择

鱼油乙酯的提纯技术有很多,如尿素包合法、 AgNO_3 层析法、真空精馏法、分子蒸馏法及超临界萃取法等。 AgNO_3 层析法与超临界萃取法由于技术及经济性的原因难以实现大规模工业生产;真空精馏法由于操作温度高、受热时间长,也不适于 EPA 和 DHA 这类高热敏性物质的处理;尿素包合法可有效去除鱼油中饱和的脂肪酸,但所生产的产品有害杂质多,质量欠佳,而且也无法根据需要生产 EPA 和 DHA 不同比例的产品;分子蒸馏法可根据分子量的大小分离混合物,从而可得到 EPA 和 DHA 不同比例的高质量产品。该法自从作者首次在国内开发成功后,已在多家生产厂使用。下面通过实验说明分子蒸馏法比传统尿素包合法的优势。

② 尿素包合法浓缩工艺的研究

a. 实验过程

将一定量的尿素溶于乙醇，并加热至 70℃ 左右，在搅拌下缓慢加入一定比例鱼油乙酯，恒温搅拌 30min，然后冷却至室温，离心去除尿素结晶，离心液经水洗去除乙醇和残留尿素，得到尿素包合后的鱼油乙酯，取样分析其中各组分含量及过氧化值。实验采用有代表性的三种鱼油乙酯，第Ⅰ种为 DHA 含量高的鲛鱼油乙酯，第Ⅱ种为 EPA 含量高的鱼油乙酯，第Ⅲ种为 DHA 与 EPA 含量接近的鱼油乙酯。三种原料在尿素包合时采用了不同的尿素与油比例。

b. 实验结果及讨论

三种鱼油乙酯在尿素包合处理前后各组分含量变化的规律基本是一致的。

图 5-1 所示为第Ⅱ种鱼油乙酯尿素包合前后各组分含量。

表 5-3 为三种鱼油乙酯在尿素包合前后 DHA 与 EPA 比例及产品外观等指标情况的比较。

表 5-3 鱼油乙酯在尿素包合前后 DHA 与 EPA 含量及性状比较

比较 项目 鱼油 种类	DHA、EPA 含量/%		DHA、EPA 比例		尿素包合后 产品色泽、 气味	尿素包合后 过氧化值/ meq · kg ⁻¹
	尿素包 合前	尿素包 合后	尿素包 合前	尿素包 合后		
Ⅰ	EPA:11.9	EPA:21.3	1.26	1.37	棕褐色	9.2
	DHA:15.0	DHA:29.3			腥味大	
Ⅱ	EPA:19.2	EPA:40.3	0.52	0.50	棕褐色	9.7
	DHA:9.8	DHA:20.3			腥味大	
Ⅲ	EPA:17.2	EPA:25.9	1.15	1.22	棕褐色	9.0
	DHA:19.8	DHA:31.7			腥味大	

由图 5-1 及表 5-3 可以看出：

- 尿素包合法可有效地脱除产品中饱和的及低不饱和的脂

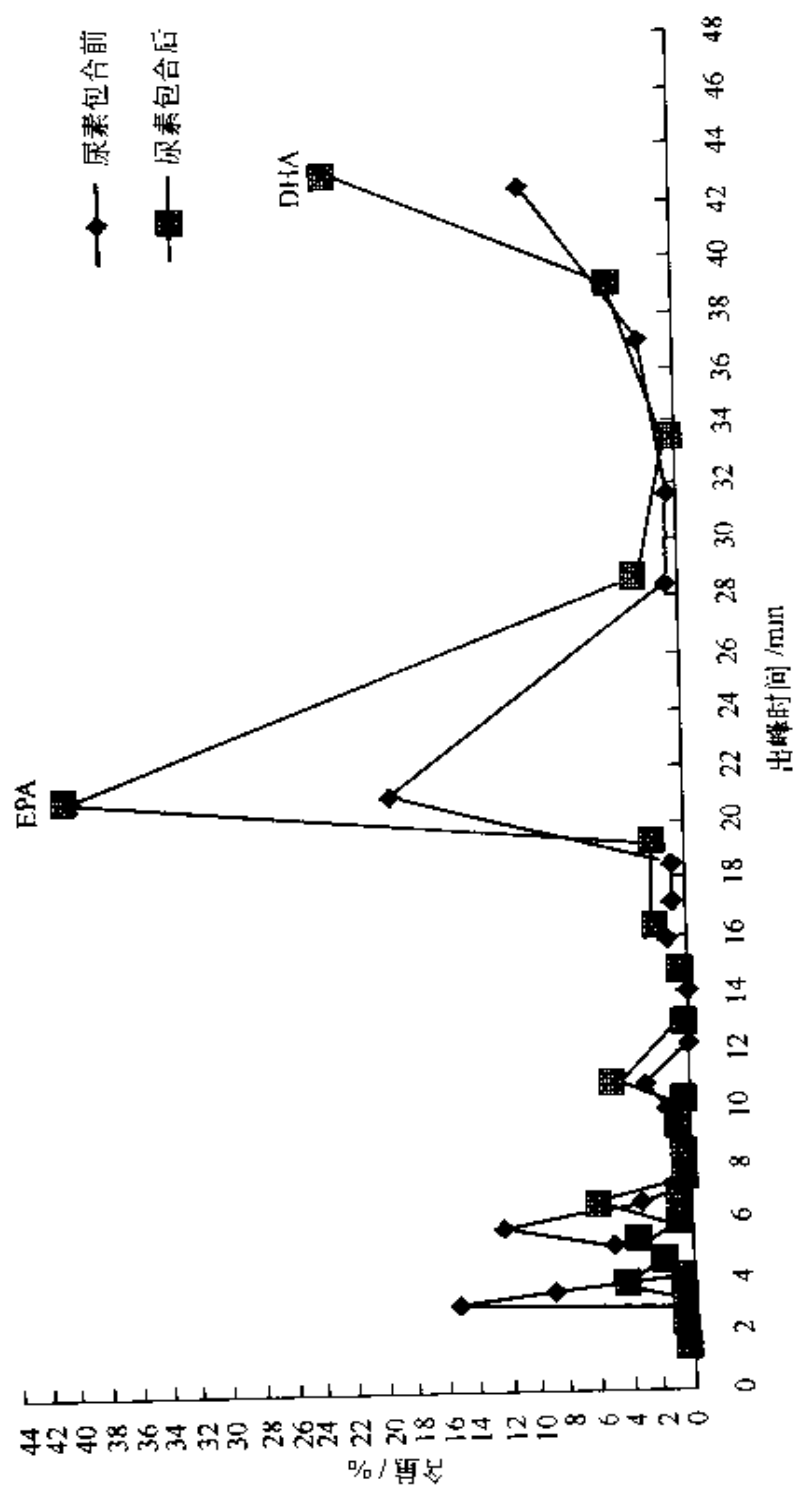


图 5-1 鱼油乙酯 (进口原料) 尿素包合前后各组分含量

肪酸组分,这可以从出峰时间较早的脂肪酸酯(出峰时间6min之前的组分)含量的显著降低情况看出,这些低碳链的脂肪酸酯几乎全部是饱和的或低不饱和的物质。

- 尿素包合法可显著地提高产品中 DHA、EPA 的含量,同时也可提高其他高不饱和脂肪酸酯的含量。这可从图 5-1 中有些组分含量的升高中看出,如出峰时间在 6.5min、10.8min 及 16.2min 等的组分,含量也明显升高。这说明尿素包合法难以将其他的高不饱和脂肪酸与 DHA、EPA 分离,因此,单纯应用尿素包合法提纯的程度是有一定限度的,一般地,难以将产品 DHA+EPA 的纯度提高到 80%以上。

- 尿素包合法难以改变鱼油产品中 DHA 与 EPA 的组成比例,这可由表 5-3 中尿素包合前后两者比例没有明显变化的情况看出。因此,用尿素包合法提纯产品无法满足市场对 DHA 与 EPA 不同含量比例的要求。

- 用尿素包合法生产出的产品色泽重,腥味大,过氧化值高,不适宜直接作为产品,还必须要进一步脱色脱臭。传统方法采用漂土脱色,但效果并不理想,而且损失较大。

因此,尿素包合法必须要与其他方法结合才能得到高质量的 DHA、EPA 产品。

③ 分子蒸馏工艺的研究

a. 实验过程

采用第II种 EPA 含量高的鱼油的酯化物为原料,直接进行分子蒸馏实验,重点考察分子蒸馏工艺对产品质量的影响规律。实验是在自制的单级分子蒸馏装置上完成的,采用四次蒸馏来模拟生产上的多级蒸馏(即第一次蒸馏的蒸余物再进行第二次蒸馏,依次类推)。得到的 4 个蒸出物取样分析含量及过氧化值。

b. 实验结果及讨论

图 5-2 所示为四次蒸馏所得馏出物产品的各组分含量。

表 5-4 为四次馏出物产品的 DHA、EPA 含量及外观等指标情况的对比。

表 5-4 分子蒸馏四次馏出物产品的 DHA 与 EPA 含量及性状

比较 蒸馏 次数	蒸馏时温度 及压力	EPA、DHA 含量 %	DHA/EPA 比例	色泽、气味	过氧化值 / meq · kg ⁻¹
原料 II		EPA: 19.2 DHA: 9.8	0.52	棕褐色 腥臭味大	1.1
第一次蒸馏	116℃ 20Pa	EPA: 7.5 DHA: 1.9	0.25	微黄 腥味大	4.2
第二次蒸馏	120℃ 3Pa	EPA: 26.1 DHA: 12.2	0.467	微黄 腥味微小	1.5
第三次蒸馏	140℃ 2Pa	EPA: 33.1 DHA: 29.4	0.89	淡黄 腥味微小	0.9
第四次蒸馏	160℃ 1.5Pa	EPA: 27.9 DHA: 43.8	1.56	淡黄 腥味微小	0.4

由图 5-2 及表 5-4 可以看出:

- 采用分子蒸馏可以得到色泽好、气味纯正、过氧化值低的产品。

- 分子蒸馏可以将混合物分割成 DHA 与 EPA 不同含量比例的产品,从而可满足市场对 DHA 和 EPA 不同含量比例产品的需求。

- 图 5-2 直观地反映了分子蒸馏对混合物分离的规律,从第一次至第四次蒸馏的过程中,馏出物中轻组分物质的含量逐次减小,重组分物质 DHA 的含量逐次增大,而介于轻重组分之间的组分则呈现先增大后减小的趋势,EPA 与 DHA 的相对变化趋势也是如此,这正是分子蒸馏可以将 DHA 与 EPA 进行有效分离的原因。

因此,用分子蒸馏提纯工艺处理鱼油,不仅可得到尿素包合法不可能实现的不同 DHA、EPA 比例的产品,而且得到的产品质量更高。

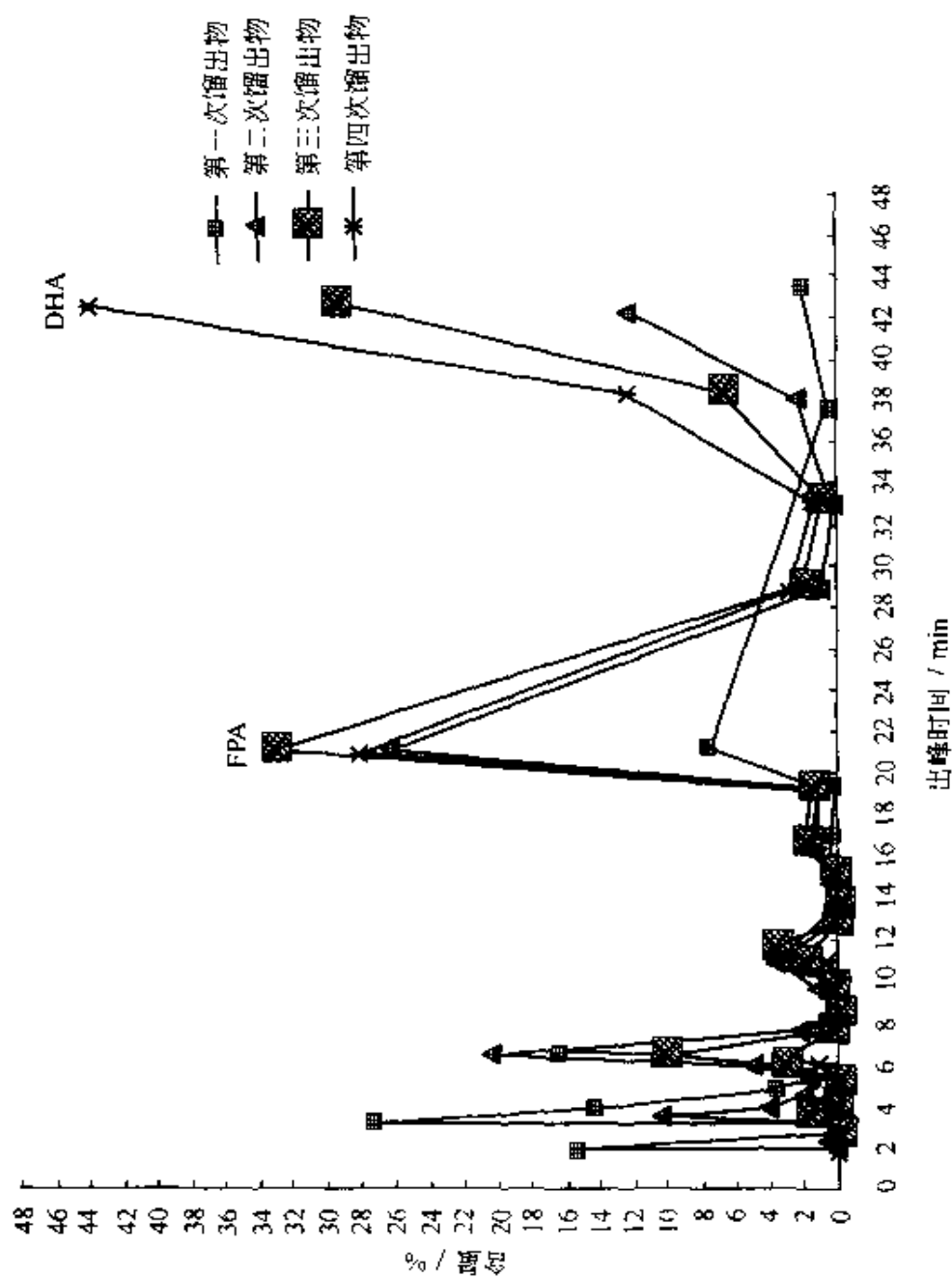


图 5-2 分子蒸馏四次馏出物产品各组分含量

5.1.3 鱼油精制的工业化生产

根据实验室研究结果,结合传统生产工艺的改造,提出鱼油精制的全套生产工艺。

5.1.3.1 生产工艺流程 (见图 5-3)

从图 5-3 可以看出,该工艺主要包括三大工序,即酯化、水洗及分子蒸馏,其中分子蒸馏工艺的设计及分子蒸馏器的设计、制造是影响该工艺的关键。作者所参与设计、指导建成的几个工厂中,某厂所生产的产品其中 DHA + EPA 含量 $\geq 80\%$,而且产品中 DHA 及 EPA 比例可调。

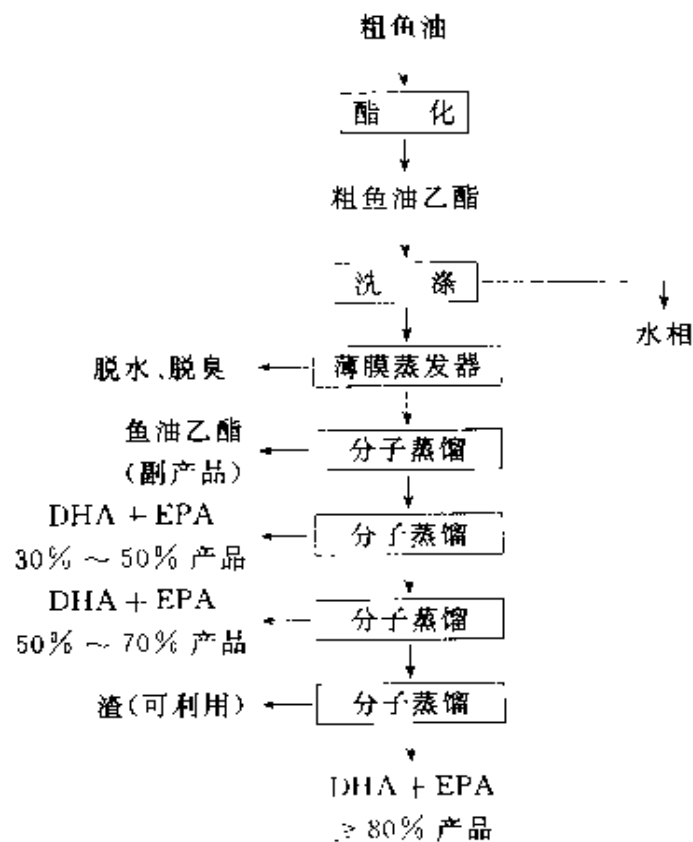


图 5-3 精制鱼油生产工艺框图

5.1.3.2 分子蒸馏精制鱼油工厂

图 5-4 为作者设计、指导所建工厂之一。该生产线可以生产 DHA + EPA 含量 $\geq 80\%$ 的高纯度产品。

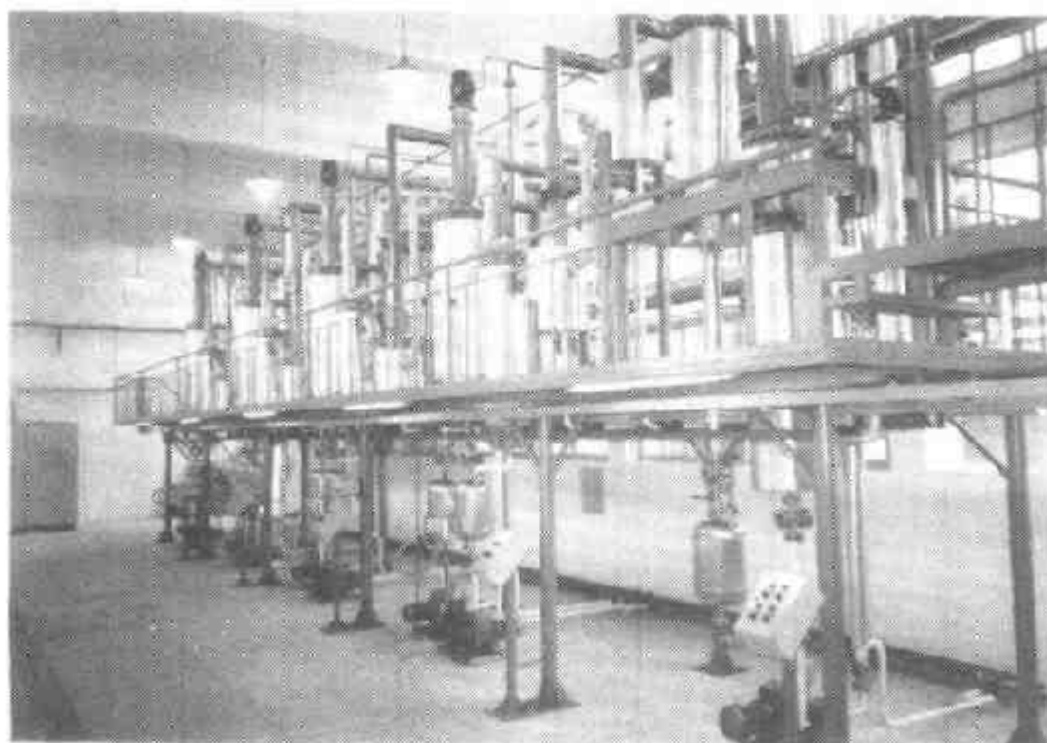


图 5-4 分子蒸馏精制鱼油工业化生产装置

李兆新、李小川等发表了在本书作者所设计的分子蒸馏装置上某精制鱼油工厂生产的分析结果。

(1) 鱼油品质分析

表 5-5 所示为工厂生产各阶段产品品质分析。

表 5-5 五级分子蒸馏所精制的鱼油产品品质

取样点	原料油	酯化后	三级分子蒸馏	四级分子蒸馏	五级分子蒸馏
气 味	强烈鱼腥味	强烈鱼腥味	鱼腥味较淡	稍有鱼腥味	鱼腥味很淡
色 值	11.33	32.10	2.09	0.11	0.12
水分及挥发 物含量/%	0.2	0.2	0.01	0.01	0.01
酸值/mg KOH · kg ⁻¹	6.7	2.1	1.0	0.5	0.2
碘值(以 I 计)	157	149	170	294	333
过氧化值/ meq · kg ⁻¹	14.4	40.1	8.2	4.1	4.3

由表 5-5 可见, 经过五级分子蒸馏后, 由于原料油酯化过

程造成的过氧化值增高 (14.4→40.1)、色泽加深 (11.33→32.10)、碘值降低 (157→149) 等现象均得到了改善, 大大提高了鱼油品质。

(2) 鱼油成分分析

图 5-5、图 5-6、图 5-7、图 5-8 所示为原料鱼油酯化前后的气相色谱-质谱总离子流图。图中 $C_{18:1}$ 表示该组分为 16 个碳原子, 含 1 个双键, 余类推。

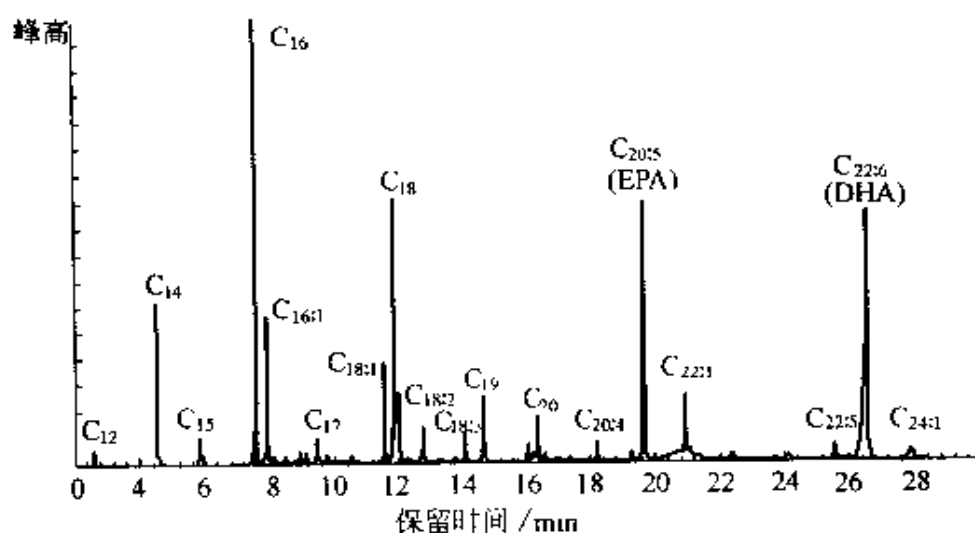


图 5-5 原料鱼油酯化后的气相色谱-质谱总离子流图

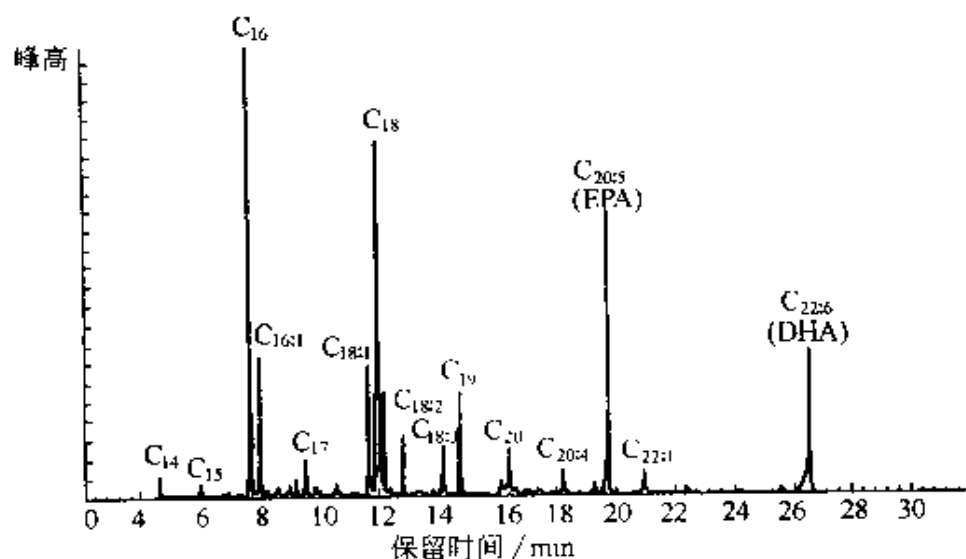


图 5-6 三级分子蒸馏鱼油气相色谱-质谱总离子流图

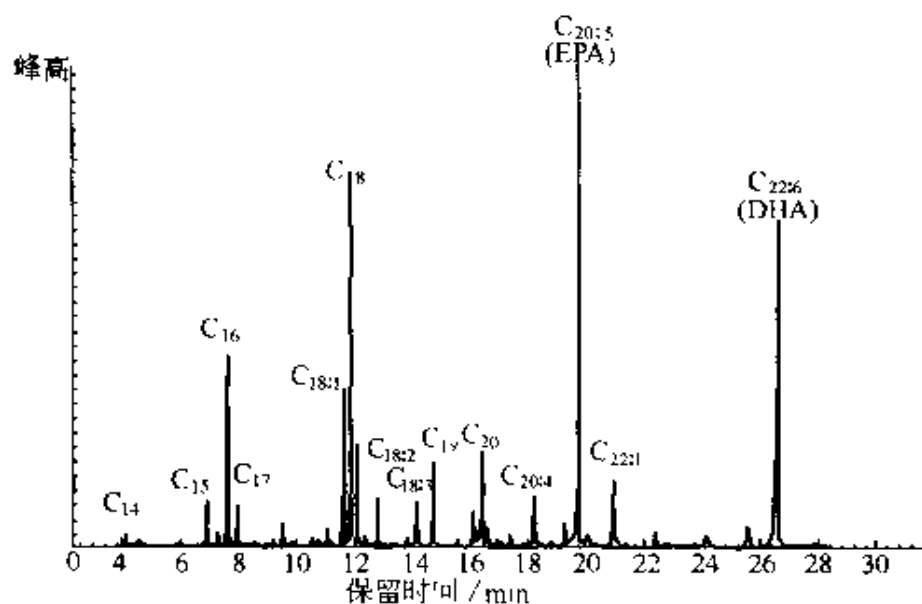


图 5-7 四级分子蒸馏鱼油气相色谱-质谱总离子流图

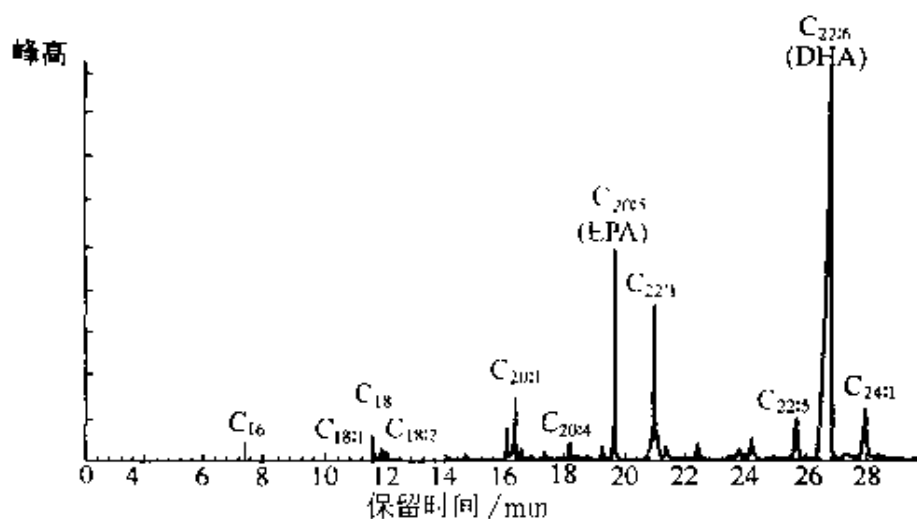


图 5-8 五级分子蒸馏鱼油气相色谱-质谱总离子流图

表 5-6 表示精制后鱼油组分的含量 (质量分数)。

从表 5-5 及表 5-6 可以看到, 在经过一、二级分子蒸馏后, 鱼油品质有明显改善, 而再经三、四、五级分子蒸馏后, 鱼油有效成分逐步大幅度提高, 如四级分子蒸馏后 DHA + EPA 含量可达 53.3%, 五级分子蒸馏后高达 72.4%。

表 5-6 精制鱼油组分的质量分数/%

组 分	酯化原料油	二级分子蒸馏	四级分子蒸馏	五级分子蒸馏
C _{12:0} 月桂酸	0.146	-	-	-
C _{14:0} 豆蔻酸	3.433	0.526	-	-
C _{15:0} 十五碳酸	0.618	-	-	-
C _{16:0} 软脂酸	14.728	19.753	6.596	-
C _{16:1} 棕榈油酸	4.274	1.934	1.124	-
C _{17:0} 十七碳酸	1.102	1.870	-	-
C _{18:0} 硬脂酸	3.942	7.091	5.984	-
C _{18:1} 油酸	10.70	19.366	19.908	-
C _{18:1} 反油酸	2.339	4.092	3.041	0.88
C _{18:2} 亚油酸	1.275	2.389	1.651	1.524
C _{18:3} 亚麻酸	2.360	2.242	1.553	-
C _{19:0} 十九碳酸	0.766	1.174	2.939	-
C _{20:0} 花生酸	1.92	2.042	3.618	-
C _{20:4} 花生四烯酸	0.795	1.199	1.989	-
C _{20:5} 二十碳五烯酸 (EPA)	11.993	16.016	22.855	10.436
C _{22:1} 芥子酸	3.613	1.142	2.905	10.060
C _{22:5} 二十二碳五烯 酸	1.052	0.656	1.313	3.113
C _{22:6} 二十二碳六烯 酸(DHA)	22.230	12.856	30.489	61.966
C _{24:1} 二十四碳一 烯酸	0.852	-	-	4.548
EPA+DHA(二十碳 五烯酸、二十二碳六烯 酸)	34.223	28.872	53.344	72.402
总高不饱和脂肪酸	38.43	32.969	58.199	75.815

实践证明,分子蒸馏技术在 DHA、EPA 提取的工业应用中充分显示了其独特作用,操作温度低、受热时间短的特点极好地预防了 DHA、EPA 的聚合及分解;较高的分离程度有效地保证了产

品所要求的色泽、气味及纯度,从而极大地提高了产品质量。

5.2 小麦胚芽油的制取

5.2.1 概述

小麦胚芽是小麦制粉时的副产品,小麦胚芽油是以小麦胚芽为原料制取的一种谷物胚芽油(oil of wheat germ),富含维生素 E、亚油酸、二十八碳醇及一些尚未解明的微量生理活性组分,是宝贵的功能食品,具有很高的营养价值。

表 5-7、表 5-8 对比了小麦胚芽油与其他植物油中所含维生素 E 及脂肪酸的含量。

表 5-7 小麦胚芽油与几种植物油中维生素 E 含量

油 类	小麦胚芽油	花生油	大豆油	玉米胚芽油	米糠油	棉子油
维生素 E 含量/ $\text{mg} \cdot (100\text{g})^{-1}$	140~550	26~36	120~280	50~250	29~163	60~90

表 5-8 小麦胚芽油与几种植物油中脂肪酸的组成及含量/%

脂肪酸 植物油	$\text{C}_{14:0}$ 豆蔻酸	$\text{C}_{16:0}$ 棕榈酸	$\text{C}_{18:0}$ 硬脂酸	$\text{C}_{18:1}$ 油酸	$\text{C}_{18:2}$ 亚油酸	$\text{C}_{18:3}$ 亚麻酸	其他
小麦胚芽油	-	15.8	-	12.7	64.5	6.8	—
花生油	0.3	13.3	2.1	47.8	29.2	—	5.7
大豆油	0.3	10.8	3.2	24.0	54.4	6.8	0.4
米糠油	0.7	27.6	4.1	47.5	16.1	0.2	2.6
葵花子油	-	6.2	4.3	22.3	64.9	0.3	1.2

从表 5-7、表 5-8 可以看出,小麦胚芽油相对于其他植物油,富含维生素 E 及人体必需的脂肪酸——亚油酸。此外,小麦胚芽油中二十八碳醇含量较高,一般达 $100\text{mg}/100\text{g}$ 左右。而二十八碳醇具有增强体力、耐力、爆发力及提高反应灵敏性的运动性生理功能,同时,它也可强化心脏负荷、降低收缩性血压等功能,因此,小麦胚芽油曾一度成为世界各国抢手

的营养补充剂。

美国早在 20 世纪 30~40 年代便开始对小麦胚芽油及其衍生物维生素 E 进行开发研究, 20 世纪 70 年代, 美国的小麦胚芽油几乎风靡世界小麦胚芽油市场。日本 20 世纪 70 年代初从美国引进小麦胚芽油, 1975 年便以“益寿”牌小麦胚芽油胶丸推向市场, 至 80 年代初, 日本小麦胚芽油市场规模迅速膨胀, 达 200~230 亿日元之巨, 至今未见衰落。

5.2.2 小麦胚芽油提取方法

传统的提取小麦胚芽油的方法有压榨法、溶剂萃取法, 近年来又有超临界萃取法、分子蒸馏法等。

压榨法的出油率较低, 约为 3%~5% 左右, 粕内残油较高, 精炼损耗率为 25%~30%。精炼后的小麦胚芽油(精油)无色、无味, 油质纯真。酸值 $\leq 3.5\text{mgKOH/g}$, 其每 100g 油中含维生素达 250~500mg。

溶剂萃取法常采用低温萃取, 粕内残油率不足 1%, 且可降低酸值, 避免油色加深而增加脱色的困难。常用溶剂有正己烷、二氯乙烷、乙醇、石油醚、丙酮等。国外常用正己烷为萃取剂, 出油率约为 8%~10%。

近年来, 超临界萃取法提取小麦胚芽油得到了人们的重视, 其特点是生产过程无污染, 出油率高(可达 15% 左右)。

压榨法出油率低, 溶剂法因有残留溶剂存在, 所以限制了其工业化应用, 而超临界萃取法虽然有许多优点, 但也存在工业化推广中的一些难题。

近年来, 国外开发的分子蒸馏法得到了工业化广泛应用。作者也利用分子蒸馏法对小麦胚芽油进行了中试开发, 下面简单介绍一下运用分子蒸馏精炼小麦胚芽油的方法, 其工艺流程如图 5-9 所示。

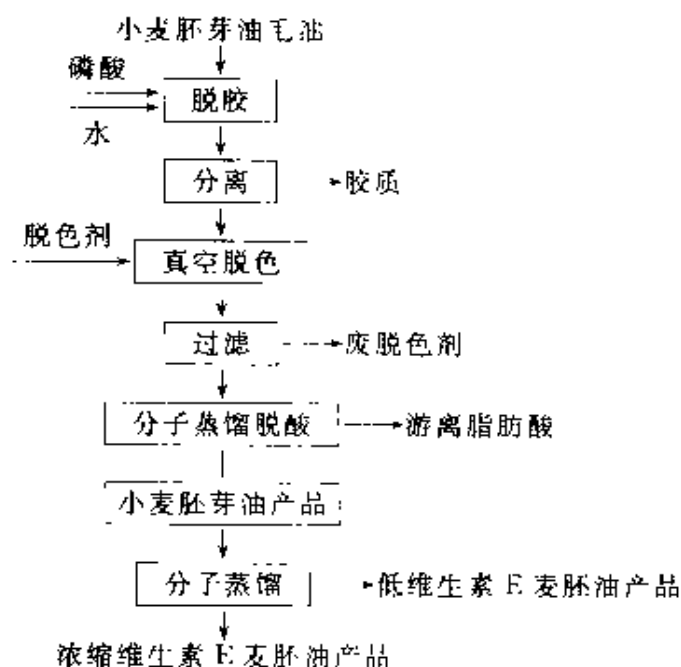


图 5-9 分子蒸馏精制小麦胚芽油工艺流程

图 5-9 所示工艺流程中，采用前处理方法进行脱胶及脱色处理，然后运用分子蒸馏脱除游离脂肪酸并纯化，最终得到高含量维生素 E 的小麦胚芽油。

(1) 脱胶 添加小麦胚芽油量 0.2%~1% 的磷酸和 4%~5% 的水，在 60℃ 温度下反应 30~60min，经离心分离，脱胶质。

(2) 脱色 用活性白土为吸附剂脱色，添加量约为脱胶油质量的 5%~10%，于 90~110℃ 脱色 30~60min。方法为：加热至 90℃ 时逐渐加入白土，待油温至 110℃ 时停止，使油渐冷。脱色应在减压下进行。

(3) 分子蒸馏脱酸 在 140~200℃、10~50Pa 下进行，除去游离脂肪酸，同时还能有效地脱除油内残留农药、氯化物等。经脱酸后的小麦胚芽油可直接作为产品。

(4) 分子蒸馏浓缩 在 200~250℃、1~5Pa 低压下进

行，一般可浓缩 5 倍，使维生素 E 含量可达 12.13mg/g。

浓缩油放出后，冷却充氮保存，或压丸包装为成品。

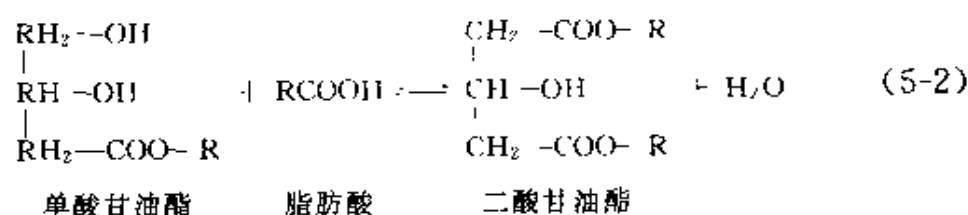
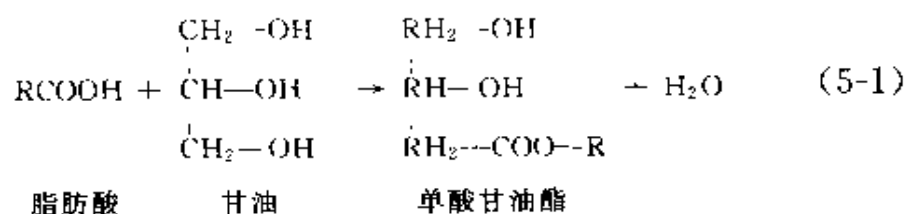
该工艺之所以采用分子蒸馏技术，一方面可代替传统碱炼法脱酸，从而避免化学污染，同时又保证了产品得率；另一方面，解决了天然维生素 E、二十八碳醇等高沸点物质的浓缩难题。

5.3 分子蒸馏生产单甘酯

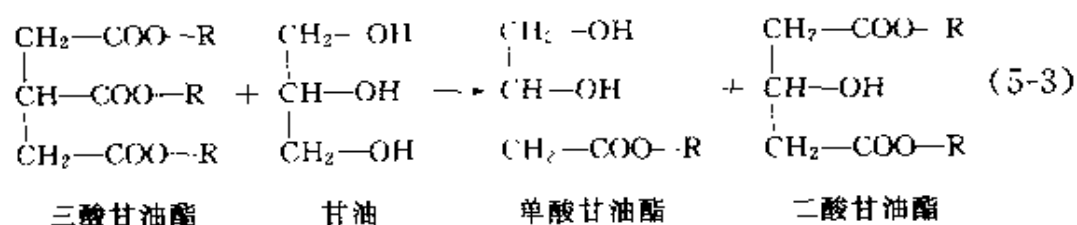
5.3.1 概述

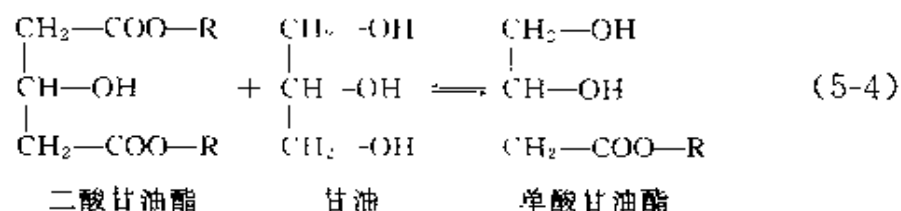
单甘酯全称为单脂肪酸甘油酯或甘油单脂肪酸酯 (mono-glycerides)。单甘酯的制取方法一般有酯化法和酯交换法两种。

酯化法是由甘油与脂肪酸反应生成，其反应式为：



酯交换法是由甘油与甘油酯进行酯交换反应，其反应式为：





从反应式 (5-1)、式 (5-2)、式 (5-3)、式 (5-4) 可以看出, 上述两种方法中, 反应产物实际上是一种单酸甘油酯、二酸甘油酯、三酸甘油酯以及未反应甘油的混合物, 通过上述两种方法所得的产品中, 一般单酸甘油酯为 40%~50%。

上述方法所用原料为各种油脂、脂肪酸及甘油。如各种氢化油, 各种动物油(牛油、羊油、猪油), 各种植物油(棕榈油、豆油、菜籽油、向日葵籽油), 各种饱和脂肪酸与不饱和脂肪酸等。

单甘酯是食品加工业中常用的乳化剂, 可防止食品、饮料的油水分离、沉淀现象; 还具有淀粉抗老化作用, 使面包、蛋糕等延长保鲜时间, 保持松软; 另外还对油脂的结晶起调整作用, 尤其对人造奶油、起酥油等油脂产品, 能起到改善塑性及延展性, 防止析油分层现象。因此, 目前单甘酯(特别是分子蒸馏单甘酯)其用途越来越广, 除食品工业的应用外, 还在化妆品、药品、精细化工、塑料工业中有广泛的用途。

将单甘酯(50%左右)提纯为纯单甘酯(>90%)的方法目前有超临界萃取法及分子蒸馏法。

5.3.2 分子蒸馏单甘酯生产工艺

许多文献分别介绍了分子蒸馏单甘酯的生产工艺流程及工艺条件, 结合作者的应用实践介绍如下。

(1) 分子蒸馏单甘酯生产工艺流程

图 5-10 所示为用分子蒸馏技术生产单甘酯的工艺流程。生产工艺主要包括脱气初馏、脱甘油、主蒸馏等三个阶段, 并附设真空系统、冷却系统、加热系统等。

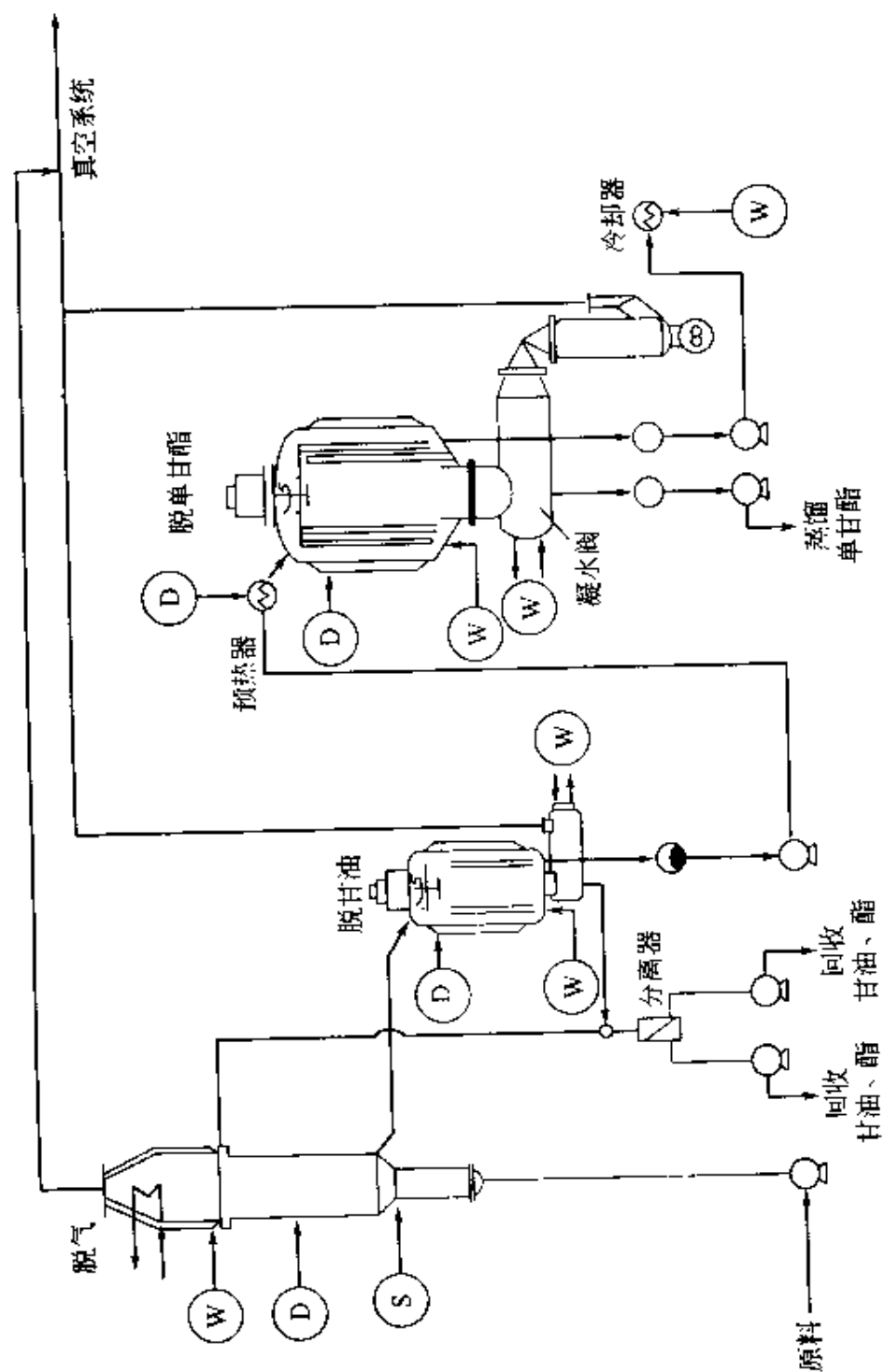


图 5 10 分子蒸馏技术生产单甘酯工艺流程
S—蒸汽; W—水; D—加热介质

图 5-11 为作者在工业实践中开发的分子蒸馏生产单甘酯工艺流程框图。

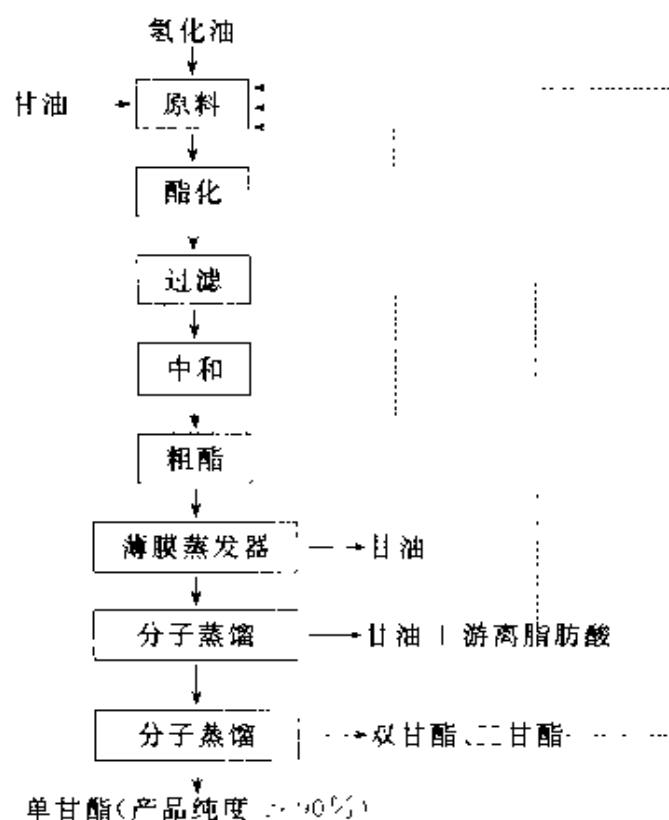


图 5-11 分子蒸馏生产单甘酯工艺流程框图

(2) 分子蒸馏生产单甘酯工艺条件

H. Sgelag 等人进行了分子蒸馏纯化单甘酯的生产实验，以得出最佳工艺条件。表 5-9 列出四种粗单甘酯的组成，其中 A 与 B 由脂肪酸、甘油为原料生产，C 与 D 是以氢化油与甘油为原料生成的粗单甘酯。

表 5-10 列出了粗单甘酯中各类脂肪酸的组成。

分子蒸馏按下述工艺条件进行：脱气釜压力 0.1kPa；分子蒸馏压力 6.8Pa；蒸馏器进料量 200g/h。表 5-11～表 5-14 给出了不同原料生产的粗单甘酯 A、B、C、D 经分子蒸馏后，在不同操作温度下的各组分含量。

表 5-9 不同粗单甘酯的组成

单甘酯 种类	不同组分的含量/%					
	α -单甘酯	β -单甘酯	双甘酯	三甘酯	甘油	脂肪酸
A	41.7	2.6	41.5	9.0	1.1	3.6
B	42.3	2.6	34.0	16.3	1.3	2.2
C	44.6	2.1	36.5	10.5	5.0	1.3
D	41.5	4.0	37.2	10.3	5.5	0.9

表 5-10 粗单甘酯中各类脂肪酸的组成

脂 肪 酸	不同脂肪酸含量/%			
	A	B	C	D
C _{10:0}	—	0.3	—	—
C _{12:0}	1.0	1.6	1.2	0.8
C _{14:0}	4.8	3.0	1.9	0.9
C _{14:1}	1.7	—	—	—
C _{16:0}	5.9	39.2	22.4	15.6
C _{16:1}	5.2	0.7	2.3	1.0
C _{17:0}	0.5	—	0.5	—
C _{18:0}	73.0	—	43.5	46.7
C _{18:1}	0.6	54.4	26.6	25.7
C _{18:2}	7.3	—	—	6.4
C _{20:0}	—	0.8	0.4	0.5
C _{20:1}	—	—	1.2	2.4

表 5-11 粗单甘酯 A 经分离后的组分含量

温度/K	单甘酯含量/%	脂肪酸含量/%	甘油含量/%	收率/%
353	73.3	16.7	10.0	0.8
363	70.6	17.3	12.1	2.0
373	72.1	17.0	10.9	4.9
383	92.8	6.4	0.8	11.9
393	93.6	1.8	0.6	12.8
403	90.7	0.8	—	12.0
413	60.1	0.8	—	4.7
423	55.4	0.8	—	3.5

表 5-12 粗单甘酯 B 经分离后的组分含量

温度/K	单甘酯含量/%	脂肪酸含量/%	甘油含量/%	收率/%
363	66.2	17.1	16.4	2.5
373	82.8	7.9	11.5	6.1
383	90.9	5.7	1.4	7.4
393	93.6	1.8	0.5	10.1
403	85.9	0.9		7.6
413	70.0	0.9		5.9
423	42.8	0.9		5.4

表 5-13 粗单甘酯 C 经分离后的组分含量

温度/K	单甘酯含量/%	脂肪酸含量/%	甘油含量/%	收率/%
363	19.9	1.3	78.8	3.1
373	42.1	5.2	52.7	4.0
378	76.6	4.1	19.3	4.0
383	88.4	1.8	8.3	8.2
393	93.0	0.9	0.5	8.5
403	63.3	0.6	—	7.8

表 5-14 粗单甘酯 D 经分离后的组分含量

温度/K	单甘酯含量/%	脂肪酸含量/%	甘油含量/%	收率/%
363	22.5	1.8	75.7	2.5
373	47.2	5.8	47.0	3.6
378	51.0	4.3	32.4	4.5
383	83.1	3.0	13.9	4.4
393	94.8	1.4	0.6	6.5
403	91.1	0.8		4.7

图 5-12~图 5-15 给出了不同温度下, 各种粗单甘酯经分离后组分收率的变化曲线。

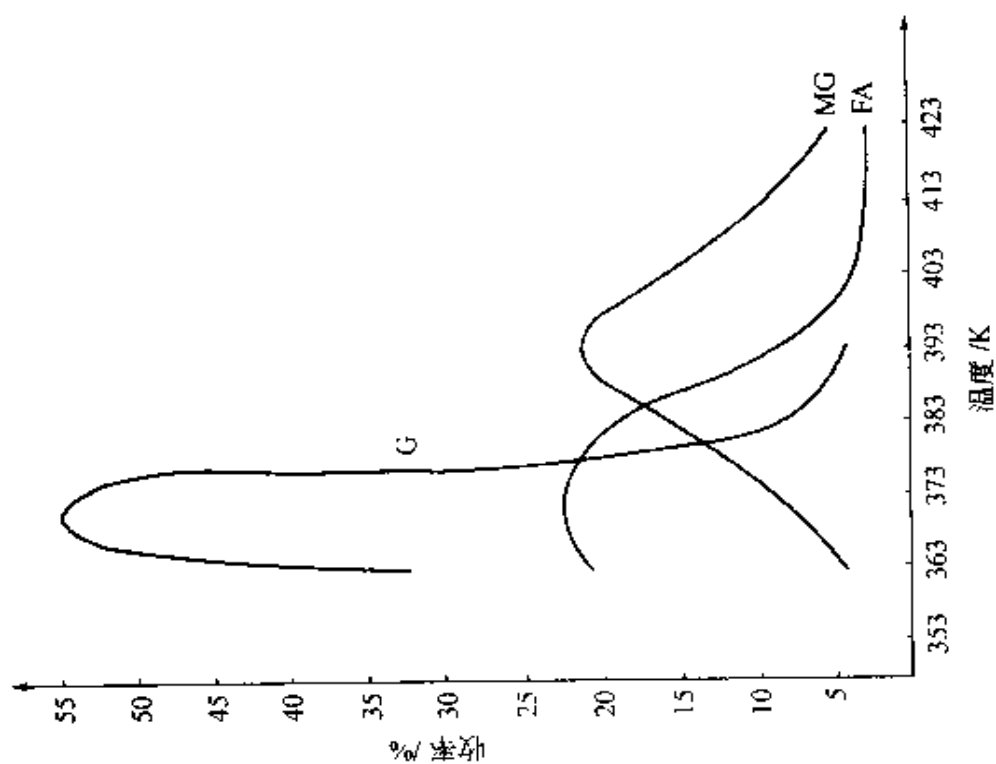


图 5-12 粗单甘酯 A 在不同温度下分离各组分的收率
G—甘油；FA 脂肪酸；MG—单甘酯

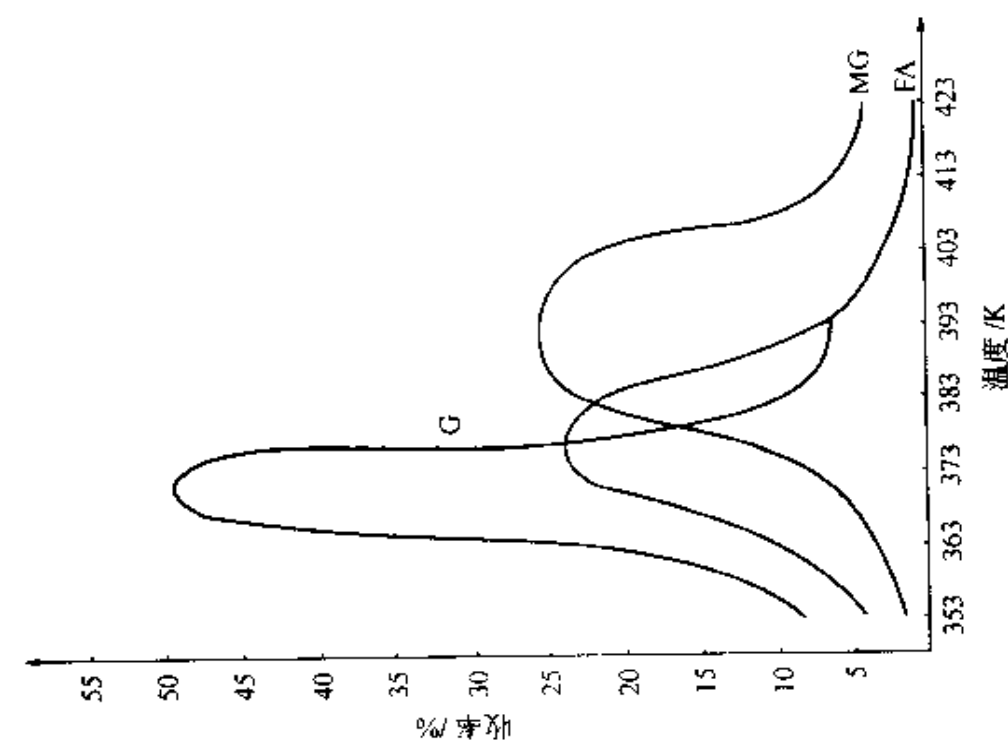


图 5-13 粗单甘酯 B 在不同温度下分离各组分的收率
G—甘油；FA 脂肪酸；MG—单甘酯

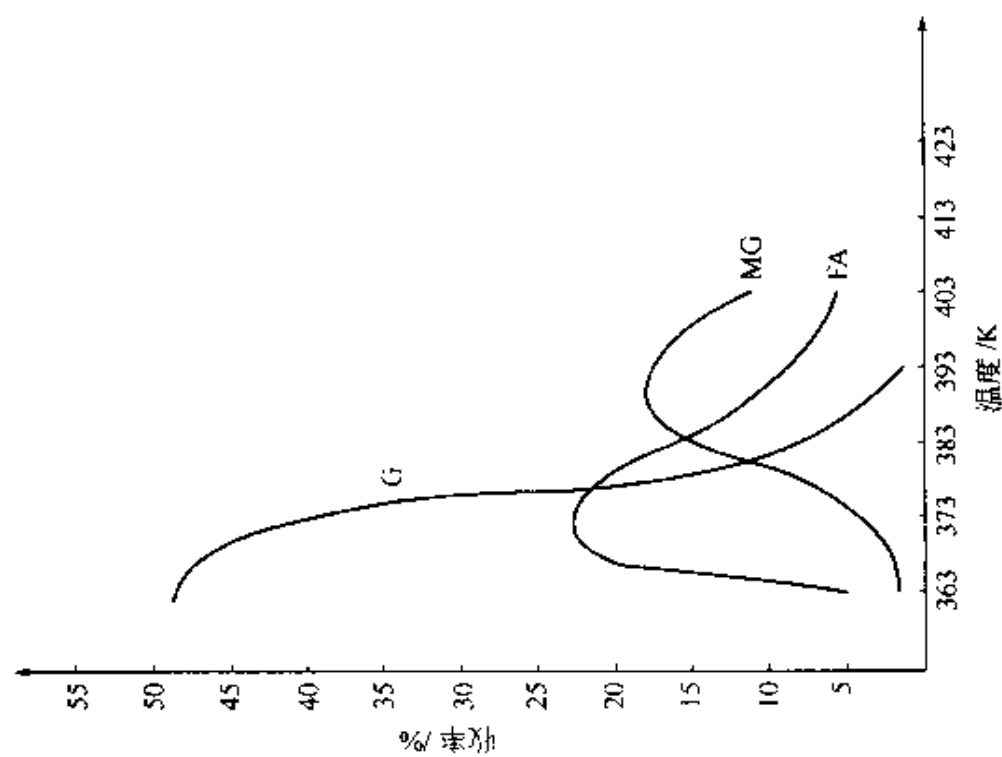


图 5-14 粗单甘酯 C 在不同温度下分离各组分的收率
G 甘油；FA 脂肪酸；MG—单甘酯

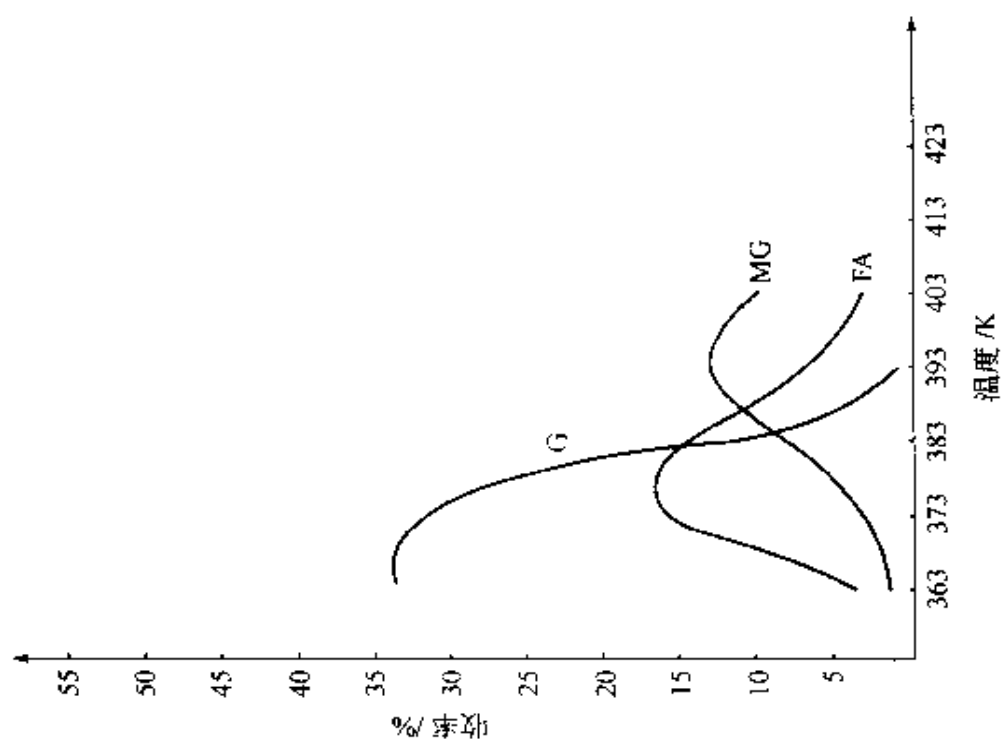


图 5-15 粗单甘酯 D 在不同温度下分离各组分的收率
G 甘油；FA 脂肪酸；MG—单甘酯

从表 5-11~表 5-14 及图 5-12~图 5-15 可看出, 采用四种不同原料的情况下, 对于单甘酯收率其最佳选择温度为 393K。

表 5-15 表示不同原料单甘酯在最佳工艺条件下经分子蒸馏后分离的结果。

表 5-15 不同单甘酯(A、B、C、D)在最佳条件下分离结果

温度 /K	单甘酯含量 %				脂肪酸含量 %			
	A	B	C	D	A	B	C	D
373	74.0	83.0	62.8	58.7	23.2	11.7	5.6	4.5
373	85.1	82.7	84.1	74.5	11.9	8.2	4.5	5.3
373	87.7	86.0	89.2	83.3	10.9	4.7	2.4	3.3
393	95.7	97.8	95.7	95.2	3.0	1.3	0.8	1.2
393	97.8	97.7	96.1	94.5	1.2	1.0	0.6	1.0

注: 操作中于 373K 蒸馏 3h, 393K 蒸馏 2h。

表 5-16 表示单甘酯产品及蒸馏残余物组成。

表 5-16 单甘酯产品及蒸余物组成 / %

组 成	粗 单 甘 酯			
	A	B	C	D
单甘酯				
α -单甘酯	93.2	94.8	94.2	94.3
β -单甘酯	1.2	1.3	1.6	1.5
双甘酯	1.8	1.3	1.6	1.9
三甘酯	1.6	1.4	1.3	1.3
脂肪酸	2.0	1.2	1.0	0.8
甘油		-	0.2	0.2
单甘酯收率	25.2%	21.1%	20.6%	20.0%
蒸余物				
α -单甘酯	11.0	8.7	9.8	10.1
脂肪酸	0.3	3.4	0.4	0.1
不皂化物	0.2	0.2	0.2	0.7

采用分子蒸馏进行单甘酯的生产, 不但能大大提高产品品

位, 扩展其应用领域, 还可运用不同原料及生产工艺, 生产多种产品, 因此建设一套分子蒸馏生产线可有多种用途。表 5-17 列举了单甘酯分子蒸馏生产线可兼营的产品品种。

表 5-17 单甘酯分子蒸馏生产线兼营产品

序号	兼 营 产 品	序号	兼 营 产 品
1	50%或 90%单硬脂酸甘油酯	22	丙二醇二油酸酯
2	50%或 90%单棕榈酸甘油酯	23	季戊四醇单硬脂酸酯
3	50%或 90%单油酸甘油酯	24	季戊四醇四硬脂酸酯
4	液体状单油酸甘油酯	25	季戊四醇四油酸酯
5	牛油制 50%或 90%单甘酯	26	聚乙二醇 200(或 400)单油酸酯
6	猪油制 50%或 90%单甘酯	27	聚乙二醇 200(或 400)二油酸酯
7	豆油制 50%或 90%单甘酯	28	聚乙二醇 200(或 400)单月桂酸酯
8	棕榈油制 50%或 90%单甘酯	29	异丙醇硬脂酸酯
9	向日葵油制 50%或 90%单甘酯	30	异丙醇油酸酯
10	70%或 98%丙二醇单油酸酯	31	异丙醇月桂酸酯
11	70%或 98%丙二醇单硬脂酸酯	32	异丙醇棕榈酸酯
12	70%或 98%丙二醇单棕榈酸酯	33	十六烷醇二乙基己酸酯
13	三羟甲基丙烷单油酸酯	34	异丙醇棕榈酸酯
14	三羟甲基丙烷三油酸酯	35	月桂酸、棕榈酸、硬脂酸或油酸甲酯
15	三羟甲基丙烷三己酸酯	36	甘油三己酸酯
16	三羟甲基丙烷三辛酸/癸酸酯	37	甘油三辛酸/癸酸酯
17	山梨醇酐单硬脂酸酯	38	甘油三油酸酯
18	山梨醇酐单油酸酯	39	甘油辛酸/癸酸/月桂酸酯
19	山梨醇酐单月桂酸酯	40	硬脂酰乳酸钠
20	山梨醇酐单棕榈酸酯	41	硬脂酰乳酸钙
21	山梨醇三硬脂酸酯		

5.4 天然维生素 E 的提取

5.4.1 概述

维生素 E 是生育酚的混合物。因苯环上取代的甲基位置

不同, 维生素 E 可有多种异构体。自然界存在的生育酚含有 8 种异构体, 如表 5-18 所列。

表 5-18 生育酚异构体

名 称	分子式	相对分子质量
α -生育酚(5,7,8-三甲基生育酚)	$C_{27}H_{50}O_2$	430.72
β -生育酚(5,8-二甲基生育酚)	$C_{27}H_{48}O_2$	416.69
γ -生育酚(7,8-二甲基生育酚)	$C_{26}H_{48}O_2$	416.69
δ -生育酚(8-甲基生育酚)	$C_{26}H_{46}O_2$	402.67
α -生育三烯酚(5,7,8-三甲基生育三烯酚)	$C_{27}H_{44}O_2$	424.67
β -生育三烯酚(5,8-二甲基生育三烯酚)	$C_{26}H_{42}O_2$	410.65
γ -生育三烯酚(7,8-二甲基生育三烯酚)	$C_{26}H_{42}O_2$	410.65
δ -生育三烯酚(8-甲基生育三烯酚)	$C_{25}H_{40}O_2$	396.62

图 5-16 所示为生育酚的结构通式。

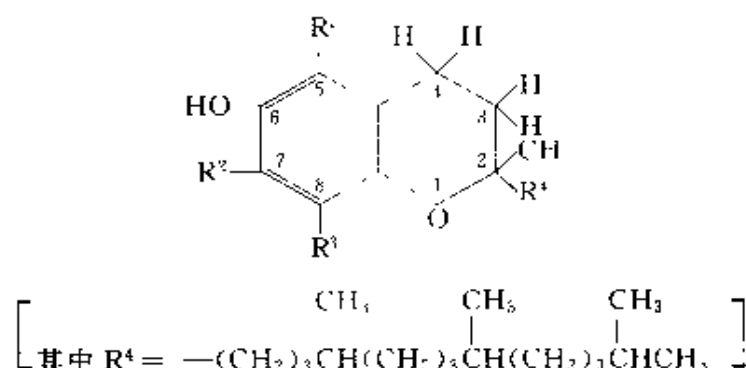
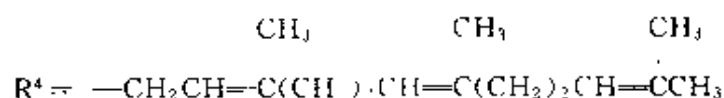


图 5-16 生育酚立体结构

由于在苯环上 C_5 、 C_7 、 C_8 位置上分布不同数量的甲基, 因而出现在生育酚的四种异构物。另外, 生育三烯酚是由于在苯环 C_2 位置上的取代基 R^4 与生育酚结构中的 R^4 不同, 因而又出现另四种异构物, 即:



各种植物油脂中含有含量不等的生育酚, 如表 5-19 所示。

表 5-19 植物油脂中生育酚含量

名 称	生育酚含量 $/\text{mg} \cdot (100\text{g 油})^{-1}$	α 生育酚含量 $\text{mg} \cdot (100\text{g 油})^{-1}$
大豆油	87~280	3.0~16.0
棉籽油	82~350	4~56
菜籽油	71~71	16~28
花生油	20~59	8~33
米糠油	41~250	29~100
棕榈油	13~19	11~17
橄榄油	3~30	0.1~24
葵花籽油	51~71	35~72
小麦胚芽油	180~520	56~120
玉米胚芽油	81~250	7~30

对植物油脂脱臭的馏出物中生育酚含量如表 5-20 所示。

表 5-20 几种植物油脂脱臭馏出物中生育酚含量

脱臭馏出物	生育酚含量/%	生育酚异构物占总量的比例/%		
		α	$\beta + \gamma$	δ
大豆油	8~20	15~20	45~50	25~30
菜籽油	7~10	30		—
棉籽油	6~15	48~50	50~52	0
米糠油	2~5	62	37	1
棕榈油	0.3~0.5	21~25		—
葵花籽油	7~15	96	4	0
红花籽油	7	84	14.5	1.5
玉米胚芽油	7~11	10~15	8~90	0

5.4.2 天然维生素 E 的功能及作用

维生素 E 分为合成维生素 E 与天然维生素 E，前者是由化学物质（如异植物醇和三甲基氢醌为原料）合成而来，后者是由富含维生素 E 的天然物质中提取出来，另外，合成维生

素 E 与天然维生素 E 在结构上也存在明显差异,前者为消旋体 (以 *dl*-表示),后者为右旋体 (以 *d*-表示)。这说明,天然维生素 E 是难以人工合成的,因此,以天然维生素 E 作为营养保健食品及药品,逐步代替合成维生素 E 是一种必然趋势。

天然维生素 E 的第一位作用是作为生物抗氧化剂。研究者王文龙 (台) 在报道中指出,通过实验证明,亚油酸 ($C_{18:2}$) 的氧化速度是油酸 ($C_{18:1}$) 的 40 倍,花生四烯酸 ($C_{18:4}$) 为亚油酸 ($C_{18:2}$) 的 8 倍。这一现象似乎证明饱和脂肪酸 (动物油类) 应比不饱和的植物油有较好的氧化稳定性,事实证明,不饱和的植物油较饱和的动物油有更强的氧化稳定性,其直接原因就是天然的植物油中含有大量的维生素 E,可保护不饱和脂肪酸之故。

5.4.2.1 用于医药工业

天然维生素 E 已广泛应用于医药工业,可防止人体内维生素 A、维生素 C、含硫的酶及 ATP 的氧化,并强化维生素 A、维生素 C 的健身防癌作用,能防止不饱和脂肪酸的氧化,预防细胞生理性衰老,起到抗衰老作用。

5.4.2.2 用于食品工业

由于天然维生素 E 比合成品在结构、理化特性及生理活性等方面均有较强的优势,又由于其安全性高、易被人体吸收,且使用量不受控制,因此,天然维生素 E 大量应用于食品工业中。另外,可单独作为保健食品或作为抗氧化剂或营养补充剂。维生素 E 还是一种良好的除臭剂,如在口香糖中加入 1% 的维生素 E,可以迅速清除口中异味。

5.4.2.3 用于化妆品工业

由于天然维生素 E 易被皮肤吸收,能促进皮肤的新陈代谢、抗氧化、防止色素沉淀、改善皮肤弹性,具有美容、预防

衰老的特殊功能，因此，在润肤霜、沐浴露、洗发香波等日化品中都逐步添加维生素 E。

另外，维生素 E 作为抗氧化剂还应用于塑料制品，防止其氧化变脆，已逐步取代 BHA、BHT 等传统抗氧化剂。

5.4.3 天然维生素 E 的提取工艺

从天然物质中提取天然维生素 E 的方法很多，归纳起来有以下几种：①萃取法（含超临界萃取法）；②皂化法；③酯化法；④硅胶法；⑤酶法；⑥尿素络合法；⑦凝胶过滤法；⑧分子蒸馏法等。不论采用何种方法，其关键技术在于后提取工艺。对天然维生素 E 的提取，既要提取率高，又要保持其有效成分不被破坏。目前，国内外比较推崇的工业化提纯方法是分子蒸馏法。

傅梅轩在专利中提出了“从玉米油提取维生素 E 等营养物的方法”，其生产工艺见图 5-17。

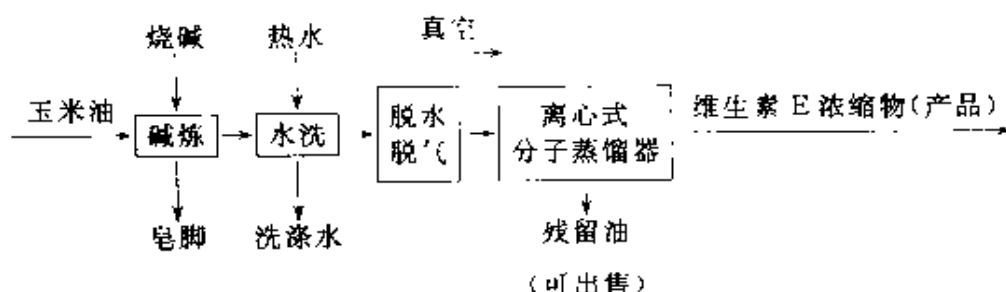


图 5-17 从玉米油中提取维生素 E 生产工艺

采用玉米油为原料，先经碱炼去除游离脂肪酸与胶质物。在碱炼设备中加热至 $30\sim 40^{\circ}\text{C}$ ，加入理论碱量 $80\%\sim 120\%$ 的 $14\sim 18^{\circ}\text{Bé}$ 烧碱溶液，搅拌 $30\sim 40\text{min}$ ，同时逐渐升温至 $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ ，停止搅拌，保温静置 4h ，放出皂脚。

经碱炼的油需要用水将其中残存的少量皂粒等杂质清除，一般是加入油量 25% 的 $80\sim 90^{\circ}\text{C}$ 热水，反复洗涤 $3\sim 5$ 次，至

洗涤水呈中性。

洗涤后的油送入真空脱水罐，在绝对压力为 8kPa、温度为 80~90℃ 条件下真空脱水 1~2h，然后将油冷却后放出。

经真空脱水的油再经离心式分子蒸馏装置，在 1.3~3.3Pa、温度为 230~270℃ 下蒸馏，馏出物即为维生素 E 浓缩物。残留油仍可作为原油出售。

表 5-21 表示采用该工艺获得的天然维生素 E 馏出物主要成分及理化指标。

表 5-21 天然维生素 E 馏出物主要成分及理化指标

项 目	数 值
维生素 E 含量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	20~60
植物甾醇含量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	50~80
谷维素含量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	3~5
油酸含量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	230~250
亚油酸含量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	400~450
碘值/ $\text{g} \cdot (100\text{g})^{-1}$	125~140
皂化值/ $\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$	135~175
游离脂肪酸含量/%	4~22

该法可获得复合型营养胶丸，但维生素 E 含量较低。另外，因采用皂化工艺，维生素 E 损失较大。

作者经过多年开发，已建成多套天然维生素 E 生产线，尽管它们存在工艺过程的差异，但均采用了分子蒸馏提取工艺。下面介绍由作者开发的国内某工厂所采用的天然维生素 E 提取工艺，其流程见图 5-18。

图 5-18 所示天然维生素 E 提取工艺是分子蒸馏法提取工艺的一种，其特点是采用了先酯化后分离的方法，并同时得到脂肪酸酯及甾醇两种副产品。另外，欲得到高 α 化维生素 E 产

品,除在后工艺中增加 α 化的生产工序外,前处理工艺也不相同。

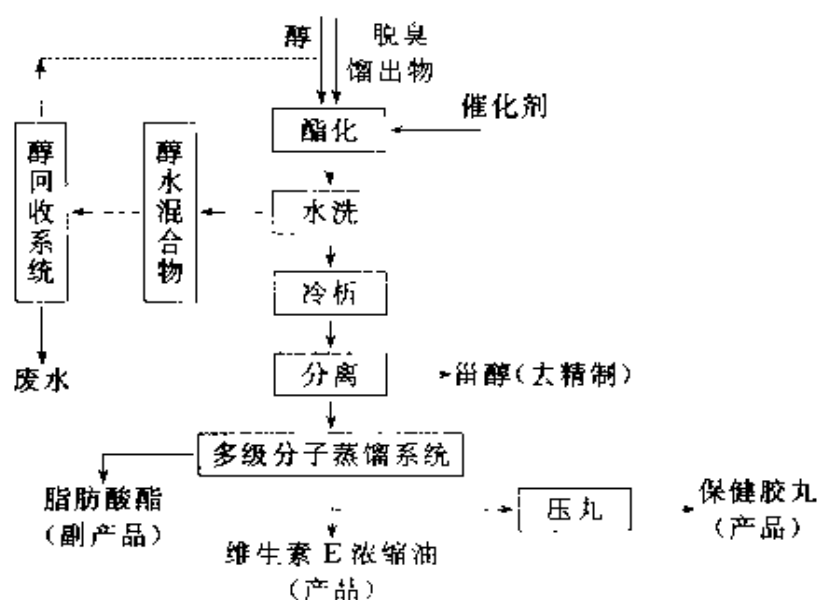


图 5-18 天然维生素 E 提取工艺流程

表 5-22 所示为采用该工艺所得产品的技术指标。

表 5-22 天然维生素 E 产品指标

项 目	检 测 结 果
性 状	棕红色黏性油,温和气味
总维生素 E 含量%	71.90
α -(β + γ + δ)型在总维生素 E 中含量 %	≥ 80.0
酸度/ $\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$	≤ 1.0
铅含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	≤ 10
重金属含量(以 Pb 计)/%	≤ 0.004
旋光度 α_D^{25}	$\geq +20^\circ$

该生产工艺可同时副产植物甾醇(含量 $\geq 70\%$),精制后甾醇含量可达 $90\% \sim 97\%$;另外可副产脂肪酸酯,含量 $> 90\%$ 以上。

图 5-19 为作者所指导建设的天然维生素 E 生产厂之一。

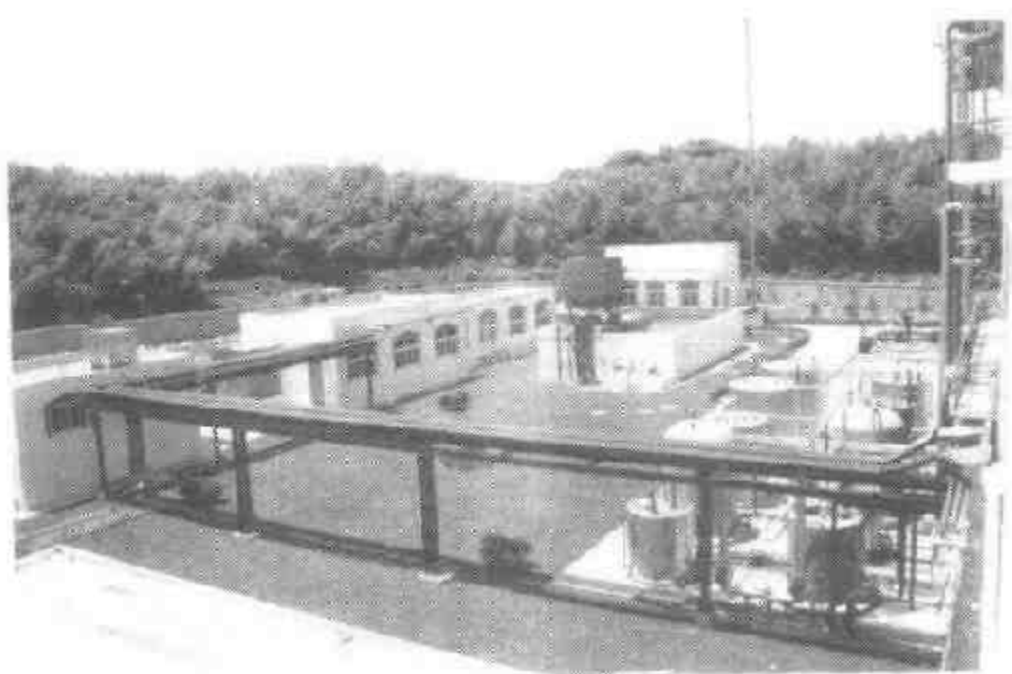
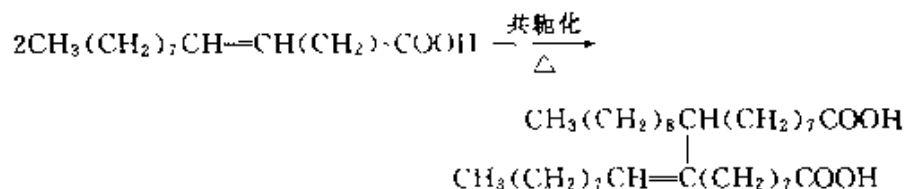


图 5-19 天然维生素 E 生产厂之一

5.5 高纯二聚酸的制取

5.5.1 概述

二聚酸 (Dipolycarboxy acid) 是一种重要的油脂化学品。它是利用天然油脂中的不饱和脂肪酸, 如油酸、亚油酸为原料, 由两分子或多个油酸分子经催化聚合反应而成的二元酸 (习惯称为二聚酸)。其反应表示如下:



二聚酸不溶于水, 但溶于丙酮、乙醇、乙醚及脂肪族石脑油等几乎所有溶剂, 在 -20°C 下不结晶, 不失其透明流动性; 250°C 以上不凝胶、不蒸发, 具有很强的稳定性; 在空气中加

热时色泽变深。接触金属离子，特别是铜离子、铁离子会促进色泽变坏。

二聚酸是一种重要的化工中间体，主要用途是合成聚酰胺树脂。在机械、汽车、电子、电机、航空航天、建筑、印刷、日化、纺织、船舶、涂料、化工等许多行业都得到广泛应用。

由二聚酸为原料反应生成的聚酰胺树脂，可分为反应型及非反应型。非反应型聚酰胺树脂是由二聚酸、三聚酸与脂肪二胺、芳香族二胺及杂环二胺或多元胺缩合而成，主要用于玻璃纸、聚乙烯、聚丙烯薄膜等包装材料的印刷用油墨，其特点是具有光泽好、粘接性强、醇稀释性优良、胶凝性低、快干及低气味等优点。该种类型聚酰胺树脂还可制得热熔粘接剂，用于散件装配、书籍装订及鞋底、鞋帮粘接等。反应型聚酰胺树脂是由二聚酸和二亚乙基三胺、三亚乙基四胺及五亚乙基六胺等多元胺反应制得，常用于环氧树脂的固化剂。由二聚酸合成的聚合物，具有优异的柔软性、密封性、耐水性和附着强度。

二聚酸对金属具有强烈的吸附力，在金属表面能形成以离子键牢固结合的多分子层薄膜，有较强的润滑作用和防锈能力。

二聚酸或其衍生物用作润滑油添加剂，不仅能提高润滑油的黏度指数和耐磨性，而且还能使倾点下降，如适量添加到刹车油中，能提高刹车油的润滑效果及防锈效果。

由二聚酸为原料生成的聚酯或混合聚酯可用于航空航天材料、洗涤剂配料等。

二聚酸二异氰酸酯可用作新型涂料的原料、复合固体火箭燃料、发动机绝热粘接材料、飞机和导弹的涂层等。

目前，高纯度二聚酸得到了广泛应用。由高纯二聚酸合成的二聚二胺与二聚二醇反应制得的尼龙新品种 N-36 丝绳，在 0℃ 时仍能保持其柔软、高牢度、耐冲击等特点。

我国二聚酸生产始于 20 世纪 90 年代初, 至 2000 年我国已有 5 家生产企业, 但综合而言, 不但产量小, 而且纯度低, 一般在 79%~85%, 而国外高纯二聚酸纯度高达 95% 以上。

5.5.2 高纯二聚酸生产工艺

高纯度二聚酸的生产, 其关键在于后提纯工艺上。目前国内二聚酸生产厂其二聚酸的纯化多采用真空蒸馏方法处理, 但该方法存在蒸馏温度高、受热时间长、分离程度差等缺点, 因而得到的产品色泽差、纯度低、单酸含量高, 无法与国际上高纯度产品相比拟。

20 世纪 90 年代末, 国内某厂引进了国外分子蒸馏生产装置进行二聚酸生产, 可使产品质量达到表 5-23 所示标准。

表 5-23 国内某厂二聚酸生产指标

项 目	指 标	项 目	指 标
二聚物含量/%	75~82	皂化值/ $\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$	193~200
三聚物含量/%	18~22	黏度/ $\text{mPa} \cdot \text{s}$	6000~8000
单体含量/%	1~3	色泽(铁-钴法)号	7
酸值/ $\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$	190~197		

本世纪初, 作者与福建某厂合作, 建成了国内第一条高纯二聚酸生产线, 其生产工艺如图 5-20。

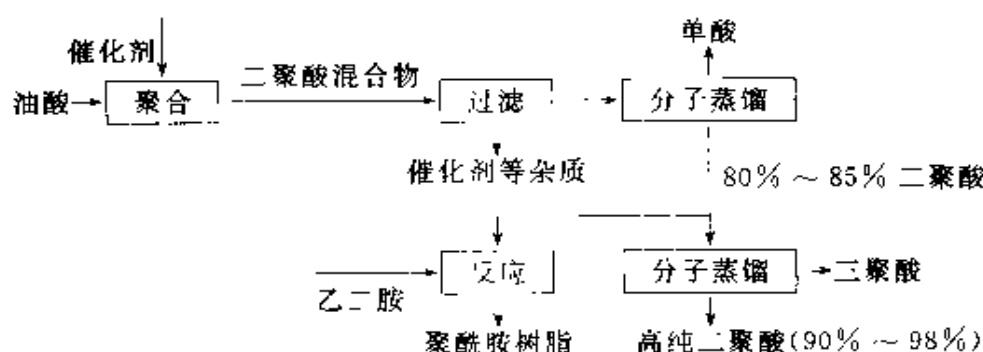


图 5-20 高纯二聚酸生产工艺

利用白土做催化剂, 将不饱和脂肪酸加热至 230℃ 左右, 加压或常压缩合 5~10h, 聚合混合物经过滤分离除去催化剂

等杂质后,进入分离提纯工序。经一级分子蒸馏先脱除单酸,可获得80%左右的二聚酸,再经二级分子蒸馏脱除三聚酸,可获得90%~98%的高纯二聚酸。低纯度二聚酸与乙二胺反应可生产聚酰胺树脂产品。表5-24为该厂分子蒸馏法所生产的二聚酸的质量情况。

表 5-24 福建某厂二聚酸生产指标

项 目	指 标	项 目	指 标
二聚物含量/%	95~98	皂化值/ $\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$	193~200
三聚物含量/%	2~5	黏度/ $\text{mPa} \cdot \text{s}$	6000~8000
单体含量/%	1~3	色泽(铁-钴法)/号	≤ 7
酸值/ $\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$	185~195		

图5-21为作者所设计的用于二聚酸生产的分子蒸馏装置。

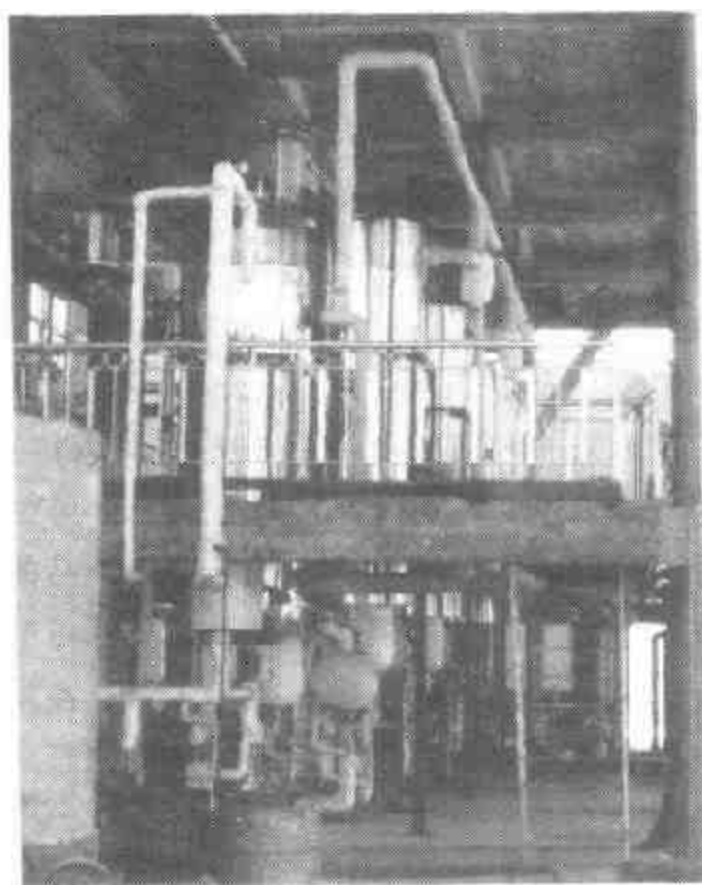
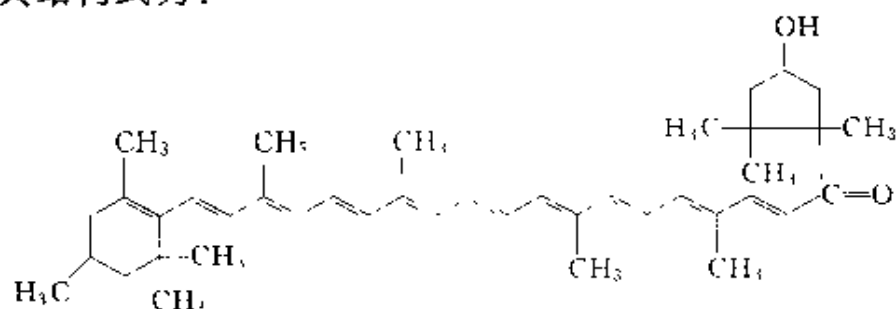


图 5-21 用于二聚酸生产的分子蒸馏装置

5.6 辣椒红色素提取技术

5.6.1 概述

辣椒红色素 (Capsanthin) 是存在于辣椒中的类胡萝卜素。其结构式为:



为共轭多烯烃, 其中因大量共轭键形成发色基而产生颜色。

辣椒红色素溶于大多数非挥发性油, 几乎不溶于水, 部分溶于乙醇, 不溶于甘油。熔点 176°C , 乳化分散性、耐热性、耐酸性均好, 耐光性稍差, 对金属离子无反应, 但 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 等促使其退色, 遇铅离子形成沉淀, pH 值为 3~12 间颜色不变。分子蒸馏法所提取的天然辣椒红色素加热至 200°C , 颜色仍不改变。

天然辣椒红色素越来越受到人们的青睐, 这是因为它不仅是从廉价的干辣椒中所得, 更重要的是它对人体安全、无毒, 且具有一定营养价值, 比起合成红色素其色泽鲜艳、热稳定性好, 因此, 正被广泛应用于医药、食品及化妆品的着色。特别是运用分子蒸馏技术提取的辣椒红色素, 色泽更鲜艳, 热稳定性更好, 且无辣味, 将会成为更理想的产品。在用分子蒸馏技术提取辣椒红色素的同时, 还可得到优质辣椒素, 这是一种附加值很高的产品。

传统的辣椒红色素提取方法是化学溶剂法或油溶法, 生产的产品中存有各种杂质, 尤其是有焦油味、辣味等。若将其进

一步精制，一般方法是采用强碱、强酸或盐类进行洗涤，这种方法流程长、成本高，且易带入重金属离子，同时色调容易遭到破坏。

寻求新的分离技术以获得优质辣椒红色素是近几年研究者不断开发的一个项目。多家研究单位开发了利用超临界 CO_2 萃取技术提取辣椒红色素的方法，但几乎未见工业化生产报道。由北京化工大学设计、制造的用于辣椒红色素生产的全套分子蒸馏装置，已投入正常运转，并取得非常满意的生產效果，产品质量达国际标准。

5.6.2 分子蒸馏法提取天然辣椒红色素

应用分子蒸馏法提取天然辣椒红色素，首先应有前处理工艺，其选择原则应是工艺简单、萃取率高，对产品损伤小，目前已经有多种前处理的工艺方法。随着前处理工艺的不同，分子蒸馏装置的配置也不相同。图 5-22 所示的分子蒸馏工艺流程中前处理采用了化学溶剂的工艺。

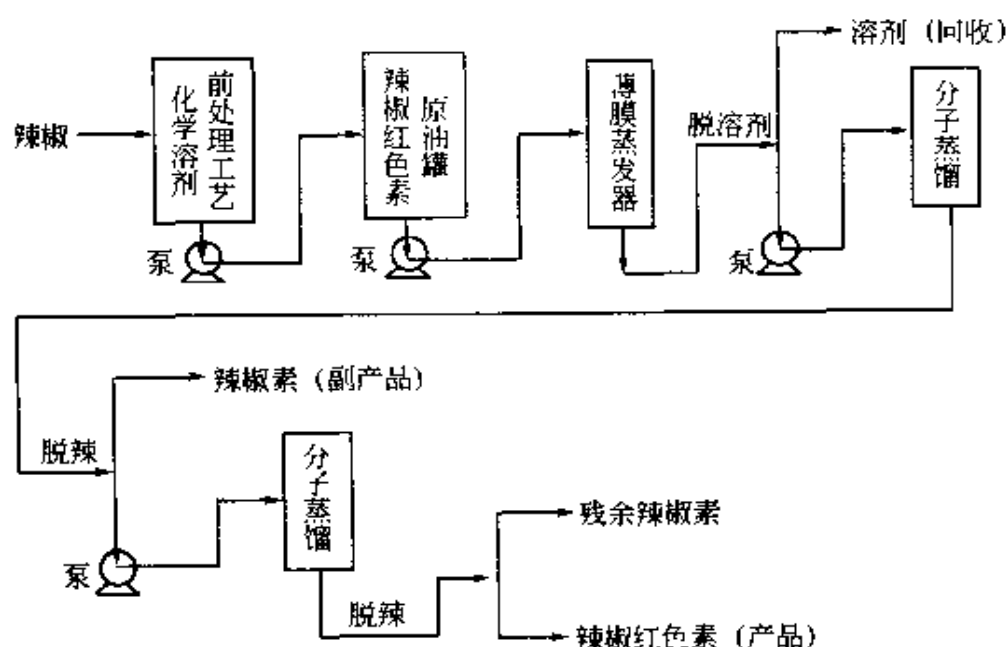


图 5-22 辣椒红色素提取工艺流程

图 5-22 所示工艺流程中，由于前处理工艺采用了化学溶剂法，因此，选用薄膜蒸发器首先脱除溶剂，其后的分子蒸馏工序重点是将辣椒红色素与辣椒素分离开，辣椒素也是很有价值的产品，在此作为副产品销售。为提高辣椒红色素的产品质量，在此设计了二级分子蒸馏装置，将残余的辣椒素去除，可以得到不含任何辣味的辣椒红色素产品。

图 5-23 为作者所设计的用于辣椒红色素生产的分子蒸馏装置。该装置生产稳定，可长期连续化生产。

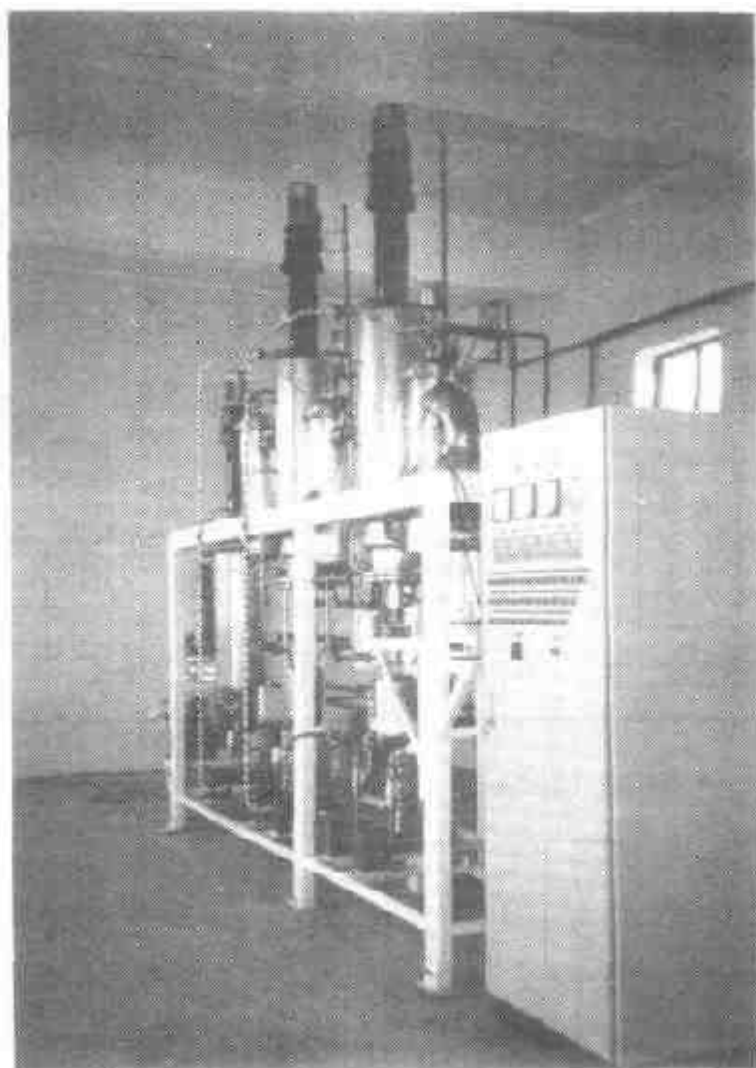


图 5-23 生产辣椒红色素的分子蒸馏装置

5.7 α -亚麻酸提取技术

5.7.1 概述

目前在营养学研究中, 广受国际营养专家关注的最前沿领域之一是关于 $n-3$ 系多不饱和脂肪酸的应用研究。这是因为 $n-3$ 系多不饱和脂肪酸是维系人类脑进化的核心生命物质, 尤其是 $n-3$ 系多不饱和脂肪酸的母体 α -亚麻酸, 它在人体内部不能合成, 只能从食物中摄取。如果人体缺乏 $n-3$ 系多不饱和脂肪酸, 将导致大脑灰白质发育不好、视神经传导速度降低、容易疲劳、皮肤易过敏等症状, 而且大量研究结果表明, 老年痴呆症、癌症、心脑血管疾病、高血压、高血脂、高血糖等现代病与 $n-3$ 系多不饱和脂肪酸缺乏有着直接关系。

世界卫生组织、联合国粮农组织发布的关于推广 $n-3$ 系多不饱和脂肪酸的文件在全球掀起了有关专题的研究热潮。英国皇家医学院发现智商高低与大脑中 α -亚麻酸及代谢物含量成正比; 日本脂质研究所发现 α -亚麻酸有抗过敏作用; 法国科学家通过对 150 名农民 20 年观察, 发现 α -亚麻酸摄入量充足之试验组寿命较对照组延长 25%~30%; 美国国立癌症研究所发现 α -亚麻酸有强烈抗癌作用。上述科研机构一致认为: 饱和脂肪酸过剩是导致近年来癌症、心脑血管疾病、老年性痴呆、内分泌紊乱等现代病的直接原因; 增加摄入 α -亚麻酸可以显著改善饱和脂肪酸过剩的问题。

α -亚麻酸被称为维系人类进化, 增强身体健康的人体必需脂肪酸, 是 $n-3$ 系列不饱和脂肪酸的母体, 是生命进化过程中最基本、最原始的物质。人类脑器官中含有 30% 左右的 α -亚麻酸及其代谢物, 人类视网膜、神经系统中也含有大量 α -亚麻

酸及其代谢物,若 α -亚麻酸缺乏,将引起这些器官的功能、效率降低。如食物中 α -亚麻酸长期缺乏,使 $n-3$ 系多不饱和脂肪酸与饱和脂肪酸比例失调,将会导致高血压、高血脂、高血糖及脂肪肝、癌症等现代病发病率上升,同时会引发各类过敏性疾病,并导致大脑器官、视觉器官的功能衰退和老年痴呆症的发生。

$n-3$ 系不饱和脂肪酸与其他脂肪酸的最佳比例为1:5,称为母乳比,而日常生活中一般摄入的食物油中 $n-3$ 系不饱和脂肪酸的比例不足。1993年联合国粮农组织和世界卫生组织联合发表声明:鉴于 α -亚麻酸的重要性和人类普遍缺乏的现状,决定在世界范围内专项推广 α -亚麻酸及其代谢物($n-3$ 系不饱和脂肪酸)。90年代以来许多西方国家如美国、法国、日本等国都立法规定在指定的食品中必须添加 α -亚麻酸及其代谢物,方可进行销售。我国人群膳食中普遍缺乏 α -亚麻酸,日摄入量不足世界卫生组织推荐量的一半。我国医学界和营养学界专家纷纷呼吁国家立法专项补充 α -亚麻酸。国家食品与营养发展战略专家们现正积极进行研究、推广 α -亚麻酸的规划。

α -亚麻酸的基本功能主要表现为:高度增强智力;高度保护视力、抑制人体衰老;抑制过敏反应;降低血脂、血压;抑制血栓性疾病;抑制癌症的发生和转移;预防心肌梗死和脑梗死;具有抗炎作用。

α -亚麻酸主要来源于植物油中,在一些藻类与微生物中也存在较多的 α -亚麻酸资源,如弯曲栅藻(产油率26%)、土曲霉(产油率57%)和普通小球藻(产油率39%)的油脂中, α -亚麻酸占总脂肪的质量分数分别为30%、21%和14%。

一些高含 α -亚麻酸的油脂资源见表5-25。

表 5-25 高含 α -亚麻酸的油脂

油 脂	含量/%	油 脂	含量/%
紫苏(苏子)油	44~70	亚麻荠油	33~37.5
罗勒籽油	44~65	大麻籽油	15~30
拉曼油	66	紫花苜蓿油	11~32
亚麻仁油	10~61	橡胶种子油	14~26
墨西哥油	59~63.4	葫芦巴籽油	14~22
梓油	47.2	芥籽油	6~18
甜紫花南芥油	46	胡桃油	10.7~16.2
乌柏油	41~54	菩提籽油	12

目前,在我国所开展的对 α 亚麻酸提取技术的研究,所选原料主要有富含 α -亚麻酸的紫苏油、沙棘籽油、亚麻荠油等。

紫苏实际含油率为29.8%~47.0%,其中 α -亚麻酸含量一般为51.1%~59.4%,由于紫苏在我国云南、广东、辽宁、陕西、甘肃、四川等地资源丰富,因此成为开发的重点原料之一。从紫苏中提取的油称为紫苏油或苏子油。

α -亚麻酸的提取方法有很多种,除传统的压榨法及溶剂萃取法外,尚有以下几种。

(1) 尿素包合法 该法虽然一次性投入小、成本低,但单独使用时产品总体质量较差。

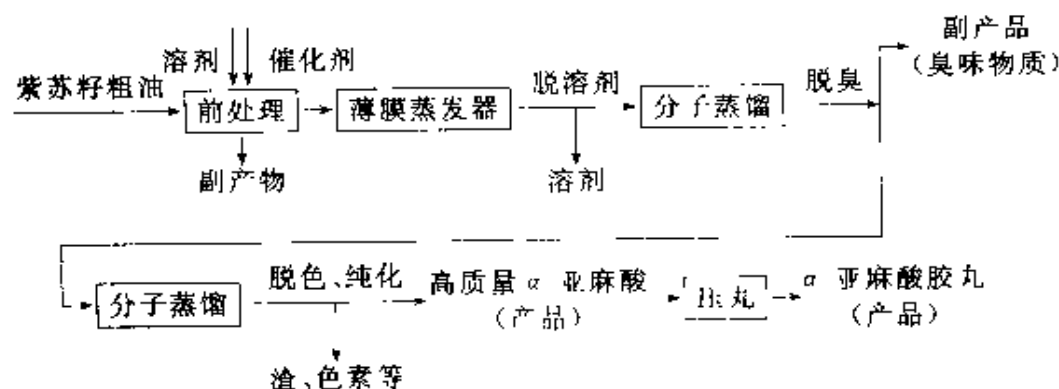
(2) 超临界萃取法 该法虽然提取率及纯度都较高,但一次性投入大,且在很高压力(20~25MPa)下操作。

(3) 柱层析法 该法工艺操作要求高,难于大规模工业化生产。

作者参与了国内两条生产线的建设,虽然其预处理的方法不同,但后面工艺都采用了北京化工大学新特公司设计、制造的全套分子蒸馏生产装置,对中间产品进行脱溶、脱臭、脱色、纯化等,最终产品纯度能够达到70%以上。若进一步与其他提纯方法结合起来,可使产品纯度达90%以上。

5.7.2 用分子蒸馏技术从紫苏籽油中提取高质量 α -亚麻酸

图 5-24 所示为 α -亚麻酸分子蒸馏提取工艺简图。原料为国内某地紫苏籽油粗油。

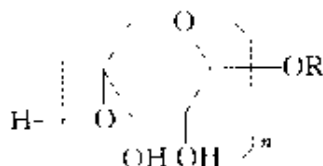
图 5-24 α -亚麻酸分子蒸馏提取工艺流程

该工艺流程中,分子蒸馏的主要作用为脱臭和脱色,其配置是根据前处理工艺而设计的,各级设备的内部结构及工艺操作条件也与前处理工艺密切相关。

5.8 烷基多苷生产技术

5.8.1 概述

烷基多苷或烷基糖苷 (Alkyl polyglycosides, 缩写为 APG) 是由葡萄糖的半缩醛羟基和脂肪醇羟基, 在酸性催化剂作用下, 脱水而生成的化合物。一个糖苷分为两部分: 糖的残基 (亲水基) 和配基 (亲油基)。结构式为:



其中 R 为 $C_3 \sim C_{16}$ 的烷基, $R < C_8$ 时, APG 性能较差,

$R=C_8 \sim C_{16}$ 时性能较好。 n 为聚合度，平均值为 $1.1 \sim 1.8$ ，工业 APG 产品由单苷、双苷和三苷等构成。

从结构上讲，APG 属非离子表面活性剂，但它却兼有非离子和阴离子表面活性剂的优点：表面张力低；起泡能力强，泡沫稳定；润湿性好；去污力强；配伍性能极佳，有良好的协同效应，在电解质浓度很高的情况下溶解度仍很高；耐硬水、钙皂，分散能力强；无毒、无刺激，生物降解迅速彻底。

APG 是新一代温和性绿色表面活性剂，国外称之为“世界级”表面活性剂。主要是其生产原料来自天然、可再生的植物性资源，如淀粉、脂肪醇等，另一原料则是可食用的葡萄糖等。

烷基多苷由于其在性能上的优越性，可取代多种表面活性剂，因而得到广泛应用。

5.8.1.1 应用于洗涤工业

由烷基多苷配伍的餐具洗涤剂有良好的溶解性、泡沫柔性、温和性和去脂能力，对皮肤刺激性小，易漂洗；用于洗衣粉时，在抗硬水性及对皮脂污垢洗涤性均有明显改善，并兼有柔软性、抗静电性和防缩性，由于它还具有杀菌消毒、降低刺激的特点，因而可用于专用儿童洗衣粉及内衣洗衣粉等。

APG 在强酸、强碱和高浓度的电解质中，仍有良好的溶解性和相容性，且易于生物降解，不造成表面活性剂污染，可以清洗汽车、机械、钻井等表面的泥土和污染，且有延缓金属氧化与腐蚀的功能。同时，由于 APG 有增黏功能，可以配制碱度高、黏度大的洗剂剂，用于清洗垂直表面。APG 泡沫细腻、易冲洗，还可用于精密仪器的清洗。

以 APG 为基剂制成的新一代香波和浴液起泡性大，泡沫洁白细腻，对皮肤有柔和作用，对眼睛无刺激，耐硬水性好，

具有良好的调理和养护作用。

5.8.1.2 应用于化妆品工业

烷基多苷具有温和、无毒无刺激的特点，具有优越的乳化性和保湿性、柔软和养护作用，完全符合现代化妆品的要求，国外已开始采用 APG 配制化妆品，这类新产品显示出卓越的养护、保湿、柔软和润滑作用，深受人们的欢迎。

5.8.1.3 应用于生化领域

APG 同以前的非离子表面活性剂相比，具有以下特点：①临界胶束浓度高，可用透析法除去；②蛋白质不易变性；③紫外光穿透性高。

因而 APG 在膜蛋白的增溶、再构成的生物化学领域使用效果好；同时 APG 还可用于细胞色素 C、RNA 聚合酶、视紫红质、脂肪酸等的精制，使这些蛋白质稳定化。

5.8.1.4 用于食品添加剂

毒理检测表明，APG 可以作为食品乳化剂，在食品制造中使油脂同水结合物分散，有发泡、消泡、防糖和脂肪凝聚作用，并有使食品组分混合均匀和改善食品口味的功能。

5.8.1.5 用于塑料、建材助剂

APG 应用于某些塑料制品中起到稳定和阻燃作用。APG 作为一种新型乳化剂用于乳液聚合，可得到各种性能优良的制品。

在混凝土外加剂中，APG 作为加气剂将能满足泡沫丰富、稳定、均匀的要求。

5.8.1.6 用于农药增效剂

APG 具有易降解、不污染农作物和土地、吸湿性好等特点，适宜作农药乳化剂，可调节土壤湿度，对除草剂、杀虫剂和杀菌剂有显著的增效作用。

5.8.1.7 衍生物开发

由于 APG 分子中葡萄糖环上有多个游离羟基, 可发生羟基的各种反应, 从而可以进一步合成许多衍生物。

除以上各种应用外, APG 还可在医药、纺织、印染、涂料等行业中应用。

目前我国 APG 的生产基本处于小规模中试生产阶段, 其规模在 $100 \sim 1000 \text{ t/a}$ 不等, 生产厂约 10 家左右, 与国外相比不仅产量小, 更重要的是产品质量达不到国际标准, 产品中含醇量 $< 1\%$ 的指标实际没有得到解决。

5.8.2 烷基多苷生产工艺

5.8.2.1 合成工艺

目前已知的烷基多苷合成方法有十几种, 如直接糖苷化法、转糖苷化法、四氯化锡法、酶化法、醇解法、多糖水解苷化法、硫酸酯法、环醇苷交换法等。在工业化应用中以前两种方法居多。

(1) 直接糖苷化法(一步法) 合成工艺见图 5-25。

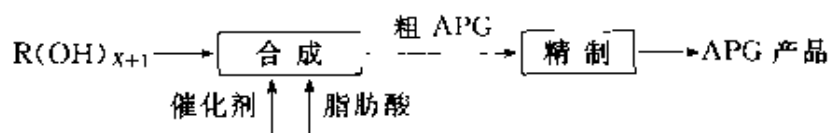


图 5-25 一步法合成工艺

(2) 转糖苷化法(二步法) 合成工艺见图 5-26。

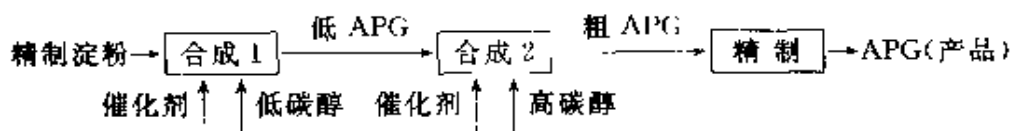


图 5-26 二步法合成工艺

就上述两种方法对比, 一步法生产成本低, 生产过程不需

要在防爆环境条件下进行，反应过程参数控制较严格，产品质量好，平均聚合度可以人为控制。国外 Henkel 公司的两套生产装置都是采用该种工艺。而二步法合成生产过程容易控制，但反应过程需要提供防爆环境，生产成本低，产品质量较差（带有强烈刺激性气味）。目前国内大多数生产企业采取该项工艺。

5.8.2.2 精制工艺

无论采用哪项合成工艺，所得的烷基多苷均为含有大量游离脂肪醇的黄色或棕黄色粗烷基多苷，为了得到高品质烷基多苷，还需进行精制处理。精制处理的主要目的是脱醇和脱色。

(1) 脱醇

合成工艺中的缩醛化反应是可逆的，故醇需过量，因此反应产物中存在大量未反应的高碳醇，它的存在严重影响着产品质量。清除高碳醇在工业化中存在较大困难，这是因为烷基多苷合成中使用的高碳醇沸点都比较高，而且随着烷基多苷的碳数越高其黏度也越大。因此，采用普通的减压蒸馏很难将残留醇清除到 1% 以内。已报道的脱醇方法有：①采用薄膜蒸发器，在较高温度下和较短时间下脱醇；②加入含羟基的高沸点溶剂脱醇；③加入极性极高的高沸点溶剂，使黏度降低后再脱醇；④通过吸附分离提纯。

北京化工大学新特科技发展公司采用多级分子蒸馏法脱醇，取得了非常满意的效果，残醇量可完全控制在 1% 以内。

(2) 脱色

如果要得到色泽浅的烷基多苷产品，除了优化缩醛化反应条件外，先进的脱醇工艺也可起到脱色效果，但大多数生产工艺中还需寻找较好的漂白工艺。

实际应用于烷基多苷脱色工艺的方法有很多，比较有效的

方法有：

① 还原脱色。常用的还原剂有硼氢化钠、镍、铂、氢、氢化铝锂等。

② 氧化脱色。传统的氧化漂白脱色是用氧化剂将着色物氧化成分除去，双氧水是常用的氧化脱色剂。脱色前将烷基糖苷中和至弱碱性，然后加入双氧水，在 $85\sim 105^{\circ}\text{C}$ 下反应 $2\sim 3\text{h}$ ，产品色泽可达 Klett50 以下。而对于粉剂形式的烷基糖苷产品，可以使用捏合机，将双氧水和碳酸钠粉末直接捏合到烷基糖苷中，使产品漂白，操作温度是 80°C 。对于氧化脱色中残余的双氧水，最好加入一些还原剂如硼氢化钠分解残余的双氧水。另外，在漂白过程中加入铂、钯、铜、铁、锰等金属，漂白后产品中双氧水的含量也较低。

③ 光脱色。采用光脱色最大的长处是不引进任何杂质到产品中。

5.8.2.3 烷基多苷生产工艺流程

烷基多苷生产工艺主要包括两个部分，即合成、精制。随着采用的合成工艺、精制工艺的不同而可组成多种工艺流程。图 5-27 为一步法合成工艺与分子蒸馏脱醇精制工艺组合的工艺流程。

该流程的特点是采用分子蒸馏脱醇。在空载压力为 10Pa 左右、温度 $160\sim 200^{\circ}\text{C}$ 条件下，在很短时间内即将醇脱去，而且产品颜色相对较浅，醇含量完全能控制在 1% 以内。

鉴于烷基多苷黏性大，且随着含碳数的增多而增大，因此，脱醇温度的控制十分敏感，是生产中的关键，在分子蒸馏装置的内部结构设计上也要充分考虑这一点。

经过上述工艺生产的烷基多苷，可以达到如下指标（见表 5-26）。

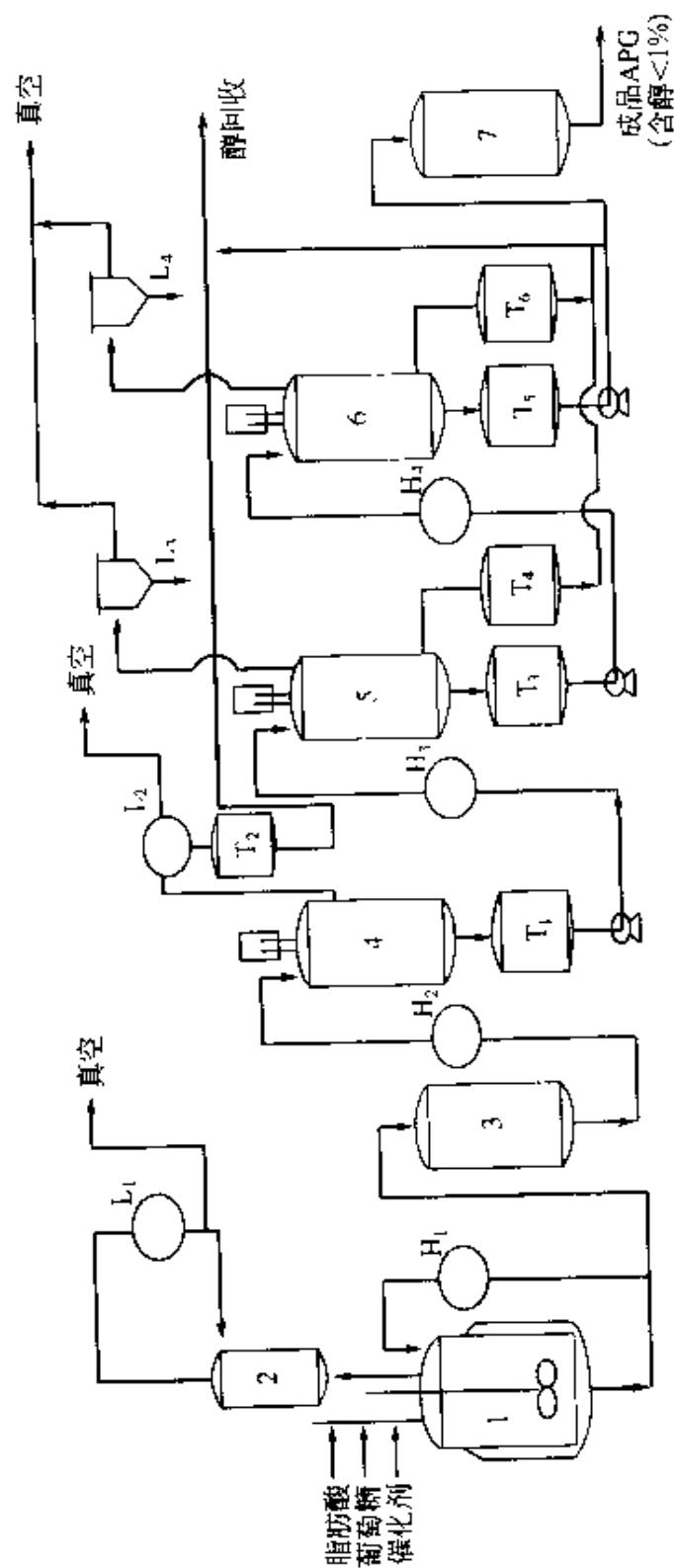


图 5-27 烷基甘油生产工艺流程

1—反应釜；2 回流塔；3—老化器；4—薄膜蒸发器；5, 6—分子筛；7 精制釜；
 L_1, L_2 —冷凝器； L_1, L_2 —冷阱； H_1, H_2, H_3, H_4 加热器； $T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6$ —贮罐

表 5-26 烷基多苷质量指标

质 量 指 标	C ₁₂ ~C ₁₄ 烷基多苷
外 观	无色或微黄色液体
活性物含量	50%~52%
pH 值	11.5~12.5
残留脂肪醇	≤0.5%
残 糖	≤0.1%
糖聚合度	1.5

5.9 羊毛脂的精制

5.9.1 概述

羊毛脂 (Lanolin wool grease) 是附着在羊毛上的脂肪。其化学成分十分复杂, 并随羊毛的产地、季节的不同而发生变化。它是由多种高级脂肪酸酯组成的复杂混合物, 其中胆固醇和异胆固醇的酯类占 32.5%~33%, 其他是羊毛甾醇, 脂肪酸类占 40%左右, 直链脂肪醇、内酯和羟基酸等约占 27%~29%左右。

商品羊毛脂纯度约为 94%, 游离醇 4%, 游离酸 1%, 烃 1%。

羊毛脂具有许多含有表面活性的化学基团和结构, 它们之间的化学结合又相当紧密, 因此, 这些潜在的表面活性性能便不能发挥出来。羊毛脂所以能生成油包水乳液, 主要是因为其中含有少量游离醇和酸的缘故。94%的混合酯虽然其表面活性很低, 但它们却是一种重要的化学中间体及合成各种羊毛脂衍生物的原料。

羊毛脂的折光率均为 1.4753 (50℃), 熔点 36~42℃, 它是淡黄色的黏附力很强的半固体油性物质, 稍有特殊气味, 易溶于醚、石油醚、石油等, 微溶于乙醇 (难溶于冷乙醇, 易溶

于热乙醇), 不溶于水, 但能和羊毛脂 2 倍质量的水互相混合, 有优良的乳化性能, 在苛性碱中不被皂化, 但在苛性碱的乙醇溶液中加压、加热则被皂化。

羊毛脂与一般油脂类相比, 由于其构成成分及化学结构显著不同, 因此有许多特殊的性能, 如水合性大、成膜好, 即使温度较低也不结晶; 有杀菌作用, 无毒无刺激性; 在体温附近有较强乳化稳定性等。

由于羊毛脂的特殊性能, 它具有广泛的用途和特殊用途, 特别是羊毛脂衍生物的广泛应用, 使羊毛脂成为极有应用前景的精细化工中间体。如在医药方面, 由羊毛脂作为软膏的基质以代替凡士林, 它对细胞具有赋活、消炎、抗菌等综合作用, 因而对治疗“烧伤”有很好的效果。在化妆品方面, 由于其吸湿性大, 对皮肤有良好的滋润作用, 具有使水蒸气的透过和皮肤呼吸顺利进行的作用, 因而常常用于润肤膏霜、唇膏、口红或头发护理等日化产品中。在皮革工业中, 由于羊毛脂的结构特性与皮革胶原纤维易结合, 很容易被革吸收, 因此可用作乳化剂、稳定剂、渗透剂、光泽剂、染料分散剂、皮革鞣合剂等。其他还可用于油墨工业、塑料工业等。

5.9.2 羊毛脂及其衍生物精制工艺

羊毛脂主要来源于绵羊毛, 羊毛中约含 10%~25% 的羊毛脂, 在天然油脂或蜡中羊毛脂含量也很丰富。传统的羊毛脂提取方法有如下几种。

(1) 溶液萃取法 即用有机溶剂萃取羊毛脂的方法, 如用三氯乙烯萃取羊毛脂, 经渗滤后将溶剂蒸发、冷凝回收即得粗羊毛脂。此法现在几乎不用。

(2) 离心分离法 采用肥皂或碱, 或肥皂与碱并用, 或用洗涤剂洗涤羊毛。采用肥皂 苏打液刷洗, 在刷洗羊毛用的肥

皂-苏打液中加碳酸钠，调节 pH 值至 10，加温至 40~50℃，洗去羊毛脂肪（如果在肥皂液中加 1%~2% 的溶剂苯，则工作温度可降至 40℃ 以下，以避免羊毛被碱侵蚀）。肥皂和羊毛脂的混合溶液用高速离心机分离出粗制羊毛脂，所得羊毛脂的外观与气味都很好。

（3）酸水解法 即用肥皂和碱洗涤，乳化后加酸破乳的方法。由于酸的水解作用，体系中含有大量的游离脂肪酸，因此，产品在色泽、气味上有些问题。

（4）泡沫分离法 采取在羊毛洗涤液中进行充气，收集上面的油脂，将其水洗、加热，使油脂与水层分离的方法。

上述方法得到的粗制羊毛脂含有各种杂质，还需经过精制得到精制羊毛脂，再通过其他处理得到衍生物。

羊毛脂的衍生物有许多，其中羊毛脂醇和羊毛脂脂肪酸作为羊毛脂的一次衍生物在化妆品工业及其他工业中均具有非常重要的作用。

5.9.2.1 羊毛脂醇

羊毛脂醇在欧洲早就被用作化妆品原料，是一种淡黄色的蜡状固体。它含有约 30% 的胆甾醇，平均含碳数为 25，平均分子量为 370，有优异的保水性、乳化性、乳化力和乳化稳定性，对皮肤富于亲和性和保湿性，可配在膏霜、口红、头发化妆品中使用。

另外，以工业领域应用为目的，开发出了类似乙氧基化羊毛脂醇的二次衍生物，但是工业用成本太高是其缺点。

羊毛脂的保水性、乳化性取决于羊毛脂中的游离高级醇。由这些高级醇构成的羊毛脂醇，比羊毛脂具有更优异的保水性，是非常好的乳化剂，而且还可以用作乳液的乳化助剂。如用于膏霜，可制得质地细腻的膏霜。此外，如果代替乙醇用于

乳液，就能得到流动性好的乳液。

与羊毛脂相同，羊毛脂醇对皮肤也富于亲和性和保湿性，而且由于对乳化性、分散性有良好的影响，可改善产品的外观状态，除应用于膏霜外，还常常配在口红或头发化妆品等许多化妆品中。

5.9.2.2 羊毛脂脂肪酸

在羊毛脂的一次衍生物中，至今开发得最迟的是约占羊毛脂成分 1/2 的羊毛脂脂肪酸。

羊毛脂脂肪酸的平均含碳数约为 21，平均分子量约为 320。粗制品为黄褐色固体，但经高度精制则变成白色。因为 2/3 是支链脂肪酸，分子量大的比率高，因而熔点低，是非结晶性的；由于含有 1/3 的羟基脂肪酸，乳化力、乳化稳定性、保水性都很强，对皮肤也有滋润作用。可以通过分子蒸馏得到气味、色泽俱佳的高质量的羊毛脂脂肪酸，包括其衍生物在内，今后可望作为化妆品原料使用。羊毛脂脂肪酸经羊毛脂变态反应试验，证明是阴性的。

在工业应用方面，羊毛脂脂肪酸的金属皂或其酯，以前用作金属防锈剂的基料，还用作润滑油的添加剂，但因为难溶于矿物油、不皂化物含量过多等缺点，难以令人十分满意，但是现在这些问题已得以解决。因为羊毛脂脂肪酸及其衍生物已能工业生产，尤其作为金属防锈剂，可用来代替在价格及供应上不稳定的某些石油系氧化石蜡烃衍生物，其需求量将会迅速增长。

另外，作为塑料添加剂，已开发出有特色的各种衍生物。例如羊毛脂脂肪酸的金属皂类，据报道将其作为聚氯乙烯的稳定剂，具有不扩散、透明性好的优点。另有报道，羊毛脂脂肪酸的多元醇酯作为聚烯烃混炼用防模糊剂、防静电

剂，具有相容性好、非结晶性、无发白现象、不妨碍热密封性等优点。

目前，国内羊毛脂的精制与加工仍采用传统工艺，由于传统工艺流程长、收率低，甚至有的方法污染严重，产品质量差，因此我国目前精制羊毛脂及其衍生物需依赖进口。

随着羊毛脂市场的不断开发，羊毛脂精制新工艺、新技术也在不断开发，例如超临界 CO_2 萃取羊毛脂技术。该法得到的羊毛脂中杂质（如游离酸、水分等）少，且可选择性地得到不同组分的羊毛脂，使精制过程易于进行。

作者对分子蒸馏精制羊毛脂及其衍生物进行了开发，取得了理想效果。开发的分子蒸馏精制羊毛脂工艺流程框图如图 5-28 所示。

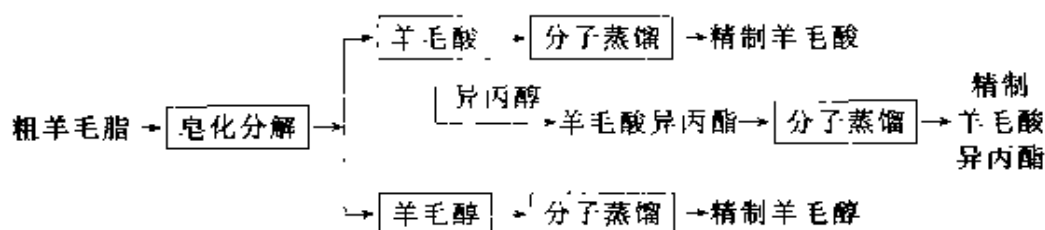


图 5-28 羊毛脂分子蒸馏精制工艺流程

该法所得精制羊毛脂及其衍生物色泽浅，基本无气味，而且随着对产品的不同要求，可有选择地得到不同成分的羊毛脂产品。

5.10 分子蒸馏在聚氨酯领域的应用

5.10.1 概述

聚氨酯的全称是聚氨基甲酸酯（PUR）。一般聚氨酯系由多元异氰酸酯和含活性氢的多元醇或多元胺聚合而成，广泛用作硬质、半硬质和软质泡沫塑料、塑料制品、弹性体、弹性纤维

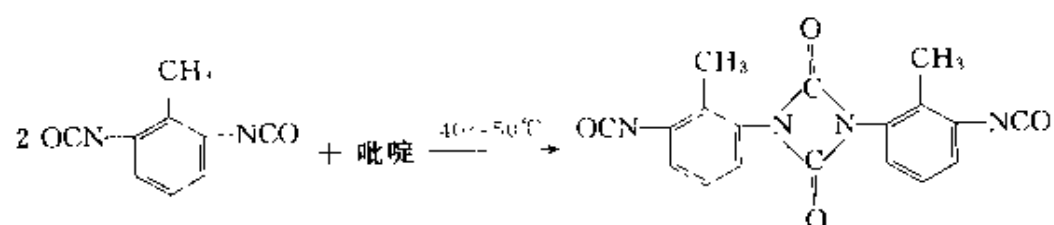
维、合成革、涂料和黏合剂等。主要特点是耐磨性好，耐低温性能优良，耐油、耐化学性能好。

聚氨酯制品按其使用的原料不同，可分为聚酯型和聚醚型；按生产方法又可分为一步法和两步法。不论其生产原料不同还是生产方法不同，聚氨酯制品的性能总是与原料的质量有关。其中，在合成反应中所生成的小分子齐聚物和没参与反应的游离异氰酸酯单体，对聚氨酯材料的性能影响最大，这些杂质因其沸点低、挥发性较大，且具有刺激性，对人体危害极大。

近年来，随着人们生活水平的不断改善，对居室的装修越来越趋于高档豪华。装修过程中需用大量涂料，其中聚氨酯涂料得到广泛应用，而聚氨酯涂料中含有有毒溶剂，特别是异氰酸酯单体毒性很大。我国的聚氨酯涂料使用的异氰酸酯通常是甲苯二异氰酸酯（TDI）。异氰酸酯（ $R-N=C=O$ ）因具有两个双键，对人体的最大危害是它的蒸气非常活泼，极易与其他含活泼氢原子的化合物反应，如其蒸气进入眼睛能与眼泪中的水反应生成胺，刺激眼黏膜、催泪；吸入呼吸系统，能引起干咳、哮喘或头痛，有的造成呼吸困难，甚至导致死亡。因此，世界各国规定了空气中二异氰酸酯的最高允许浓度，如美国规定空气中的 TDI 含量 $<0.14\text{mg}/\text{m}^3$ ，我国规定最高浓度为 $0.2\text{mg}/\text{m}^3$ 。世界卫生组织严格规定异氰酸酯聚合物中游离单体含量必须控制在 0.5% 以下。

国内使用的二异氰酸酯的分子量和结构式见表 5-27。

聚氨酯反应所需原料多异氰酸酯通常为其二聚体。例如，TDI 二聚体合成路线为：将计量的 TDI 溶解在吡啶溶液中，温度升至 $40\sim 50^\circ\text{C}$ ，静置 4 天，即生成 TDI 二聚体。反应式为：



或:

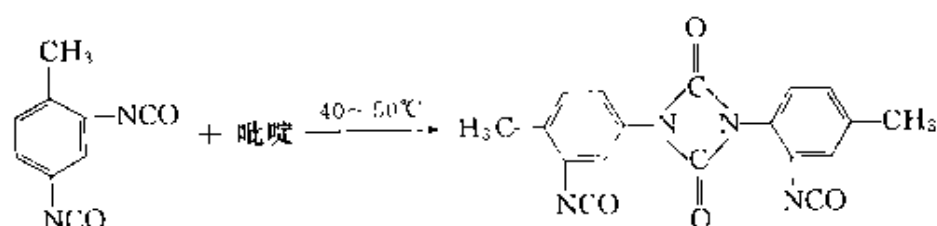


表 5-27 各种二异氰酸酯的分子量及结构式

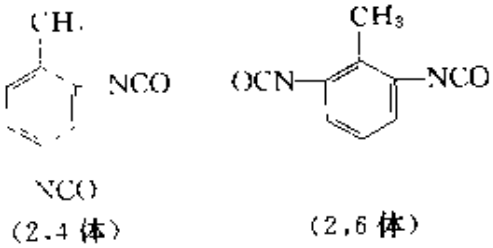
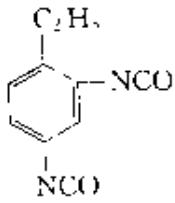
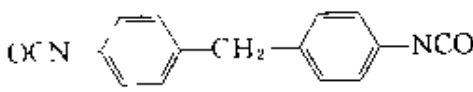
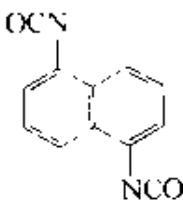
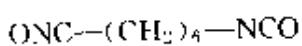
名 称	缩写	结 构 式	分子量
甲苯二异氰酸酯	TDI	 (2,4 体) (2,6 体)	174
乙苯二异氰酸酯	EDI		188
4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯	MDI		250
1,5-萘二异氰酸酯	NDI		210
六亚甲基二异氰酸酯	HDI		168

表 5-28 列出了 2,4-TDI 二聚体的质量标准。

表 5-28 2,4-TDI 二聚体质量标准

分子量	纯度 /%	游离 TDI 含量 /%	-NCO 含量 /%	杂质 含量 /%	相对密度 (20℃)	熔点 /℃	分解 温度 /℃	外观
348	≥99	<0.5	>24	<1	1.48	>145	150	白色 结晶粉末

在聚氨酯合成反应中,经常要首先由多异氰酸酯与聚合物多元醇反应生成预聚体,此时会生成一些小分子齐聚物和残留游离单体;然后再进一步反应生成聚氨酯。为了保证聚氨酯产品的质量,必须要对异氰酸酯预聚体进行纯化,消除小分子齐聚物及游离单体,保证其中游离异氰酸酯单体含量<0.5%。

5.10.2 异氰酸酯预聚体纯化工艺

对于清除异氰酸酯预聚体中的小分子齐聚物或游离单体,传统的方法常采用溶剂萃取、减压蒸馏或薄膜蒸发等方法。这些传统方法从根本上都不能完全达到纯化要求,它们在生产操作中或是生产周期长,或是操作温度高、受热时间长,而且分离效率低。已有工业化实践证明,运用上述方法处理后异氰酸酯预聚体中游离异氰酸酯含量仍占 3%~5%或更高。

北京化工大学新特公司设计制造的用于异氰酸酯加成物和预聚体纯化的全套分子蒸馏装置,已投入工业化规模生产,加成物或预聚体中游离异氰酸酯单体可清除到 0.5%以下。其工艺过程如图 5-29 所示。

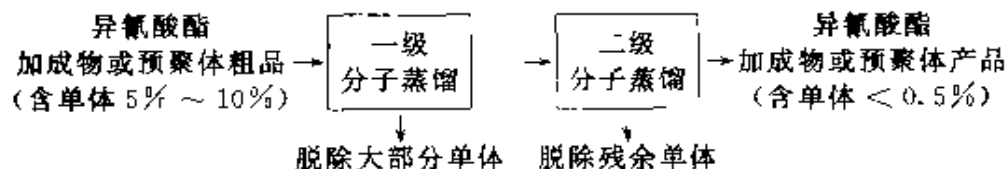


图 5-29 分子蒸馏脱除异氰酸酯预聚体中单体的工艺过程

该生产工艺过程的关键问题，一是应设计、制造适合于异氰酸酯预聚体性能的分子蒸馏蒸发器，二是要选择好分子蒸馏的最佳工艺操作条件。由于异氰酸酯预聚体具有极强的热敏性，在选用分子蒸馏技术上存在一定难度。上述两个关键问题的解决为分子蒸馏技术在聚氨酯工业的应用开辟了广阔应用前景。

图 5-30 为作者所设计的聚氨酯工业中用于脱除固化剂中游离 TDI 的分子蒸馏装置。

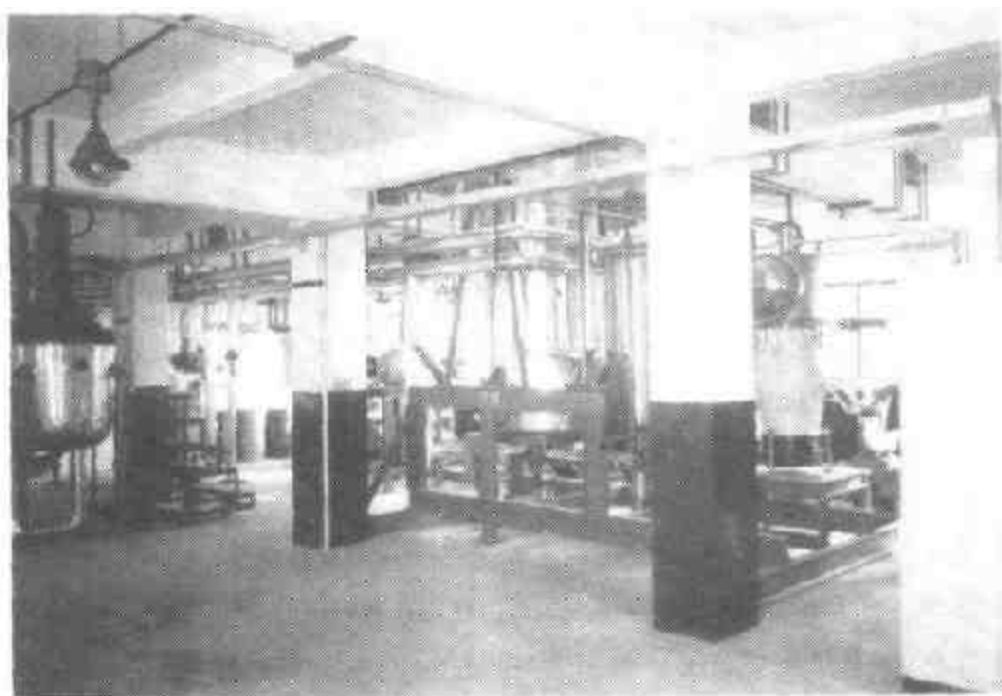


图 5-30 聚氨酯工业中所应用的分子蒸馏生产装置

参 考 文 献

- 1 冯武文, 杨村, 于宏奇. 分子蒸馏技术及其应用. 化工进展, 1998 (6): 26~29
- 2 万新祥, 张立. 鱼油的药用价值. 中国药学杂志, 1990, 25 (7)
- 3 洪滨, 刘会洲. 国内 EPA 及 DHA 研究现状和发展趋势. 化工冶金, 1996, 17 (1)

- 4 刘玉军. 鱼油廿碳五烯酸和廿二碳六烯酸的生物效应与作用机理. 生理科学进展, 1987, 18 (3)
- 5 Ki-Teak Lee, Casimir C Akoh. Characterization of enzymatically synthesized structured lipids containing eicosapentaenoic, docosahexaenoic and caprylic acids. *Jaocs*, 1998, 75 (4)
- 6 Harald Breivik, Gudmundur G Hvaldsson, Bjorn Kristinsson. Preparation of highly purified concentrates of eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid. *Jaocs*, 1997, 74 (11)
- 7 郭爱民等. 高效液相色谱法分离测定鱼油中 EPA 和 DHA. 首都医学院学报, 1995, 16 (4)
- 8 陈钧, 铃木启正, 阿尻稚文, 新井邦夫. 超临界 CO₂ 提纯鱼油中二十碳五烯酸组分. 化工学报, 1995, 46 (6)
- 9 刘建涛, 李小平, 王会玲, 于向前. 海洋鱼油精炼工艺技术探讨. 中国油脂, 1998, 23 (5)
- 10 李兆新, 李晓川等. 鱼油中高度不饱和脂肪酸工业化提取技术的研究. 中国海洋药物, 1999 (4)
- 11 江苏理工大学. 超临界流体萃取与精馏相结合分离小麦胚芽油的方法. CN 1242416. 1998
- 12 谢文磊. 粮油化工产品化学与工艺学. 北京: 科学出版社, 1998. 77~82, 179~183, 240~242, 293
- 13 时宏. 分子蒸馏单甘酯的近况与发展 (二). 粮油食品科技, 1999 (1)
- 14 李健. 分子蒸馏单甘酯的应用. 表面活性剂, 1998 (3)
- 15 S Ghosh, D K Bhattacharyya. Isolation of tocopherol and sterol concentrate from sunflower oil deodorizer distillate. *Jaocs*, 1996, 73 (10)
- 16 Takagi, et al. Process for preparation of tocopherol concentrates. US 4454329. 1984
- 17 Willging. Purification of tocopherols. US 4550183. 1985
- 18 傅梅轩. 从玉米油提取维生素 E 等营养物的方法. CN 1008056 B. 1990
- 19 Jeromin, et al. Recovery of tocopherol and sterol from tocopherol and sterol containing mixtures of fats and fat derivatives. US 5627289. 1997
- 20 Sumner, Jr. et al. Process for the production of sterol and tocopherol concentrates. US 5424457. 1995

- 21 王文龙 (台). 维生素 E 与食用油. 食品工业 (台), 1986, 18 (1)
- 22 裘爱泳, 吴时敏. 脱臭馏出物中植物甾醇的回收. 中国油脂, 1997, 22 (3)
- 23 韩世温. V_E 在油脂加工和大豆储存过程中的变化分析及分离分析. 中国油脂, 1998, 23 (4)
- 24 罗洪中. 提高脱臭蒸馏物中生育酚含量方法的探讨. 中国油脂, 1998, 23 (4)
- 25 Yuji Shimada, et al. Facile purification of tocopherols from soybean oil deodorizer distillate in high yield using hpasi. *Jaoes*, 2000, 77 (10)
- 26 万素英, 赵亚军, 李琳等. 食品抗氧化剂. 北京: 中国轻工业出版社, 2000. 47~58, 176~178
- 27 William S Baldwin, Stephen M Wilging, Brock M Siegel. Production of D- α -tocopherol from natural plant sources. US 4977282, 1990
- 28 Christian Fizet. Process for tocopherols and sterols from natural sources. US 5487817, 1996
- 29 Scott D Barnick, Charles E Suttoner, H Chip Williams. Process for the production of tocopherol concentrates. US 5512691, 1996
- 30 Unnikrishnan Ramachandran Unnathan. Refining of edible oil rich in natural carotenes and vitamin E. US 5932261, 1999
- 31 Unnikrishnan Ramachandran Unnathan. Refining of edible oil rich in natural carotenes and vitamin E. US 6177114 B1, 2001
- 32 冯武文, 杨村, 刘玮, 于宏奇. 分子蒸馏技术在高纯度二聚酸生产中的应用. 见: 2000'工业表面活性剂技术经济文集, 2000, 10; 373~375
- 33 天津轻工学院食品工业教研室. 食品添加剂. 北京: 中国轻工业出版社, 1991. 128~129
- 34 周家华, 相辉荣, 黎碧娜, 崔英德. 食品添加剂. 北京: 化学工业出版社, 2001. 121~123, 332~336
- 35 李致成. 油基表面活性剂. 北京: 中国轻工业出版社, 1998. 85~99, 714~716
- 36 满安民. 脂质化学与工艺学. 北京: 中国轻工业出版社, 1995
- 37 冯武文, 杨村, 于宏奇. 分子蒸馏技术及其在表面活性剂工业中的应用. 见: 工业表面活性剂技术经济文集 (6), 2000, 3; 258~260
- 38 王军. 烷基多苷及衍生物. 北京: 中国轻工业出版社, 2001

- 39 熊伟等. 江西化工, 1998 (20):23
- 40 刘双培等. 湖南化工, 1997 (3):4
- 41 李和平等. 化工进展, 1997 (5):30
- 42 金玉芹等. 精细化工, 1998 (5):7
- 43 陈学梅等. 化学工业与工程技术, 1997 (4):4
- 44 刘骥. 表面活性剂工业, 1996 (1):37
- 45 袁铁彪. 羊毛脂及其衍生物. 日用化学工业, 1982 (10)
- 46 杨村, 冯武文, 刘玮, 于宏奇. 分子蒸馏技术及其在高聚物精制中的应用. 见: 2000'中国环氧树脂及其应用技术国际会议论文集, 2000, 10, 303~307
- 47 杨村, 刘玮, 冯武文, 于宏奇. 分子蒸馏技术在高聚物中间体中的应用. 化工新型材料, 2001 (4): 48~49
- 48 傅明源, 孙懿经. 聚氨酯弹性体及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2001
- 49 盛茂桂. 萃取法降低 TDI 预聚物中 TDI 含量. 涂料技术, 1998 (2)
- 50 刘益军. 异氰酸酯工业近况. 化工商品科技, 1999, 22 (3)
- 51 安德烈等. 用液体或超临界二氧化碳萃取提纯和分离异氰酸酯缩合物的方法. CN 1033620, 1988

第 6 章 分子蒸馏技术展望

分子蒸馏技术是一种应用前景广阔而又尚未广泛应用的分离技术，同时又是一种原理简单而实际应用机理复杂的高新技术。因此，对其作进一步的理论及模型化研究和深入细致的工业应用研究仍是今后长期努力的方向。

6.1 概 述

分子蒸馏技术自发现至今已有 70 多年历史，特别是近 30 年来的工业化推广应用发展迅速，说明该项技术在高纯物质分离中显示了广阔的应用前景。

目前世界各发达国家仍在大力开展对分子蒸馏技术的研究，为该项技术所创建的研究机构及专业公司也相继产生，像德国 GEA、UIC 公司，美国 POPE 公司，日本神岗公司等都对分子蒸馏技术有比较深入的研究，我国有些高校及研究机构也相继开展了对此项技术的研究。北京化工大学新特科技发展有限公司就是在此背景下创建的，十余年来，集理论研究与工业化推广应用为一体，至今已开发新产品 50 余种，推广工业化生产线 30 余条，并大力开展对分子蒸馏器结构性能研究、操作参数及参数模型研究以及大型工业化装置稳定性、可靠性及经济性的研究等。目前，该公司根据理论研究及分析，将各类物质分为六大类物系，针对每一种物系建立了有针对性的设计软件包，并能设计、制造处理量从 1L/h 的实验室装置到 2t/h 的系列化大型工业化装置。

实践证明,我国的分子蒸馏技术已进入世界先进行列。但总体来说,我国对分子蒸馏技术研究起步较晚,特别是在工业化应用方面还不够广泛,许多理论性研究还要大力开展。为此,今后的发展目标应围绕分子蒸馏技术的理论研究和工业化推广应用研究两个方面进行。

6.2 分子蒸馏技术理论及其设备研究的重点

大力开展对分子蒸馏技术的理论性研究是推动该项技术发展的关键,国外许多学者都已进行了大量工作,作者认为在分子蒸馏技术研究方面,开展的重点应是机理研究、参数模型的研究、工艺影响因素的研究、分子蒸馏器结构研究、工艺与装备结合性的研究等。例如对分子运动平均自由程的模型化研究、操作参数及参数模型的研究、分子蒸馏器结构的研究等,都还需进行大量研究工作。

综观国内外文献资料,在对上述几个方面的研究都在不断完善之中,许多研究结果还值得商榷。

6.2.1 分子运动平均自由程的模型化研究

分子运动平均自由程是分子蒸馏技术中的关键参数,许多研究者付出了很大精力对其进行研究,但至今为止尚不够完善。

由公式(2-4)可以看出,决定分子运动平均自由程的主要因素是温度、压力和分子有效直径,这是建立在热力学条件下的理论模型,而在实际情况下,多种因素对分子运动平均自由程可产生影响。

Juraj Lutisan 等人的研究结果表明,分子蒸馏中的分子运动平均自由程与热力学条件下的分子运动平均自由程有一定差距,这是由于与其他影响因素有关。他研究了分子运动平均自

由程与一些影响因素的关系后，得到如下结论。

(1) 板间距越小，分子运动平均自由程越小

如图 6-1 表示在蒸发温度与冷凝温度一定时，不同板间距下分子运动平均自由程与位置（蒸发圆筒轴向距离）的关系。

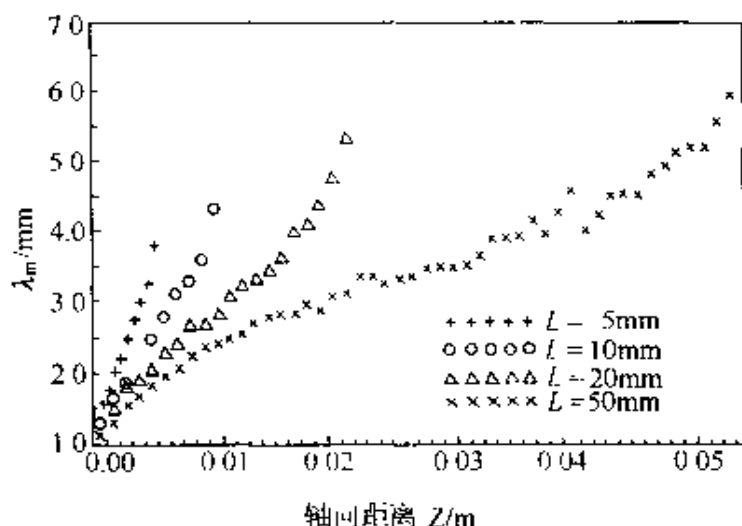


图 6-1 不同板间距下分子运动平均自由程与位置的关系

蒸发温度 35.3K，冷凝温度 27.3K

由图 6-1 可以看出，板间距 L 越小分子运动平均自由程 λ_m 越小，而且随着蒸发器长度的变化，平均自由程也在变化。

(2) 冷凝板温度越低，分子运动平均自由程越大

如图 6-2，表示不同冷凝温度下分子运动平均自由程与位置的关系。

由图 6-2 可以看出，冷凝界面温度 T_2 越低，分子平均自由程越大，而且随蒸发器长度的变化，平均自由程也在变化。

(3) 蒸发面温度越高，分子运动平均自由程越小

如图 6-3 所示，在一定冷凝温度和板间距下，不同蒸发温度与分子运动平均自由程的关系。

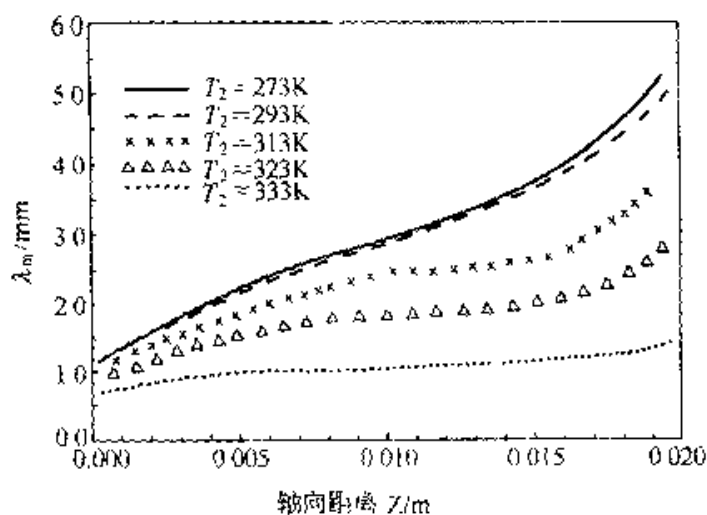


图 6-2 不同冷凝温度下分子运动平均自由程与位置的关系
板间距 20mm, 蒸发温度 353K

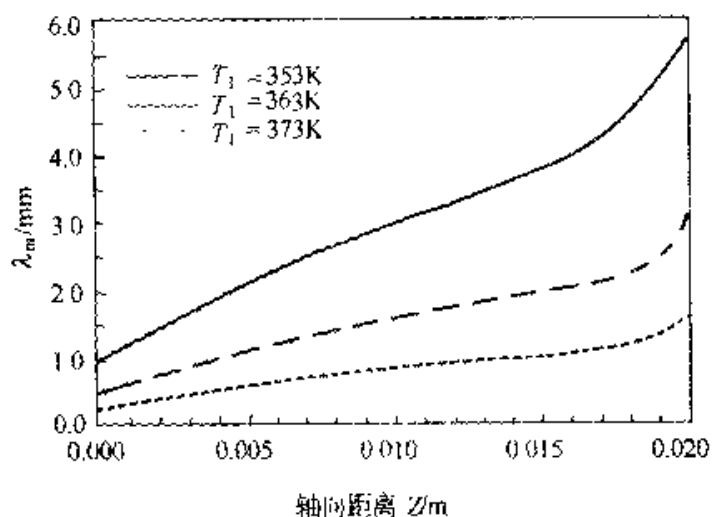


图 6-3 不同蒸发温度下分子运动平均自由程与位置的关系
板间距 20mm, 冷凝温度 273K

图 6-3 显示在冷凝温度为 273K, 板间距为 20mm 情况下, 蒸发温度 T_1 越高, 分子运动平均自由程越小。这说明在这种条件下蒸发温度越高, 蒸发速度越快, 自由空间密度加大所致。如果冷却器温度足够低的话, 这一现象不一定会

出现。

总之，分子运动平均自由程与多种因素有关，如何通过研究确定平均自由程与各影响因素之间量的关系，得到可应用于工业设计的经验模型，是该项技术研发的重点之一。

6.2.2 操作参数及参数模型的研究

许多研究者对操作参数及参数模型进行了研究，本书第3章中已做过部分介绍，可以看出对这方面的研究还远远不够。一个完整的、系统的优化设计软件需要准确的数字模型为依据，一座现代化的工厂需要优化的操作参数为指导。

在对分子蒸馏系统操作参数的研究中，影响分离效率的重要参数有：

- 液膜厚度；
- 蒸发压力；
- 蒸发温度及冷凝温度；
- 初始进料温度；
- 持液量；
- 刮膜速度；
- 停留时间；
- 惰性气体浓度及易挥发组分浓度等。

国外研究者围绕上述参数所建立的模型，已对分子蒸馏技术起了一定指导作用。

C. B. Batistella 等人于 1996 年及 2000 年分别发表了对分子蒸馏的模型、模拟及分析的文章，比较系统地阐述了各影响因素间的关系，其开发重点是在考虑了气相的非理想性之后，研究了各种影响因素对分子蒸馏效率的影响，并建立了相应的软件。

北京化工大学新特科技发展公司也开展了对上述问题的研

究,并结合工业化应用实践积累了丰富的经验,在此基础上已建立了专用设计软件。

6.2.3 分子蒸馏器结构的研究

分子蒸馏器的结构型式是分子蒸馏技术的关键,分子蒸馏技术的发展历史中,对分子蒸馏器结构型式的研究一直是研究者关注的热点。从发展方向看刮膜式及离心式分子蒸馏器占据主导地位,而在工业化推广应用中两者仍然需要结合具体物料而不断进行结构改进。

在离心式分子蒸馏器的研究方面,除国外许多研究者开发的各種型式外,我国蔡沂春早期开发的M型离心式分子蒸馏器、陈德裕开发的悬锥形离心分子蒸馏器,也具有一定特点。国内翟志勇、喻健良等还对离心式分子蒸馏器加热装置进行了研究。

对离心式分子蒸馏器的研究着重于以下几个方面:

- 简单有效的离心式分子蒸馏器结构;
- 可靠的加热方式及加热器结构型式;
- 高效的冷凝方式及冷凝器结构型式;
- 长期稳定的真空获得方式及密封方式等。

在刮膜式分子蒸馏器的研究方面,除第3章介绍的各类结构外,许多研究者还针对分子蒸馏过程中的影响因素有针对性地优化设计了不同的内部结构。

Jan Cvengros 和 Alexander Tkac 等人研究了具有凸形蒸发面的分子蒸馏器的蒸发能力和分离效率,认为在一定直径范围内,蒸发器设在内部而冷凝器设在外部可以提高分离效率。

Jan Cvengros 等人研究了刮膜式分子蒸馏器中刮膜板形式以及切向速度、持液量、液体黏度及停留时间等对分离效率的影响,认为刮膜板形式不仅与装置大小、结构型式有关,还与

物料性质等因素有关。

北京化工大学新特科技发展公司多年来对刮膜式分子蒸馏器的研究，具有以下特点：

① 开发能适应不同黏度物料的布料结构及成膜结构，使液体分布均匀，有效地降低了传热、传质阻力，提高了产品质量；

② 设计强离心力强化成膜装置，有效地减小了液膜厚度，降低了液膜的传质阻力，大幅度地提高分离效率及生产能力，并节约能耗；

③ 优化蒸发器的内部结构，减少了分子运动的行程，提高了装置的分离效率；

④ 设计独特新颖的动、静密封结构，解决了高温高真空下密封变形的补偿问题，保证了高真空下设备的长期稳定运行；

⑤ 优化真空获得方式，提高了设备的操作弹性，避免了因压力波动对设备正常操作性能的干扰。

综合而言，国内外对刮膜式分子蒸馏器的研究，主要围绕以下几个方面：

- 蒸发面与冷凝面的位置；
- 液体分布器；
- 刮膜器结构型式；
- 蒸发面与冷凝面间距及蒸发器长度；
- 加热与冷凝方式等。

为了适应千变万化的不同物料，对分子蒸馏器结构型式的研究仍是分子蒸馏技术研究的重要方向。

6.3 分子蒸馏工业化应用研究的重点

分子蒸馏技术的工业化应用是开发该项技术的主要目的。

分子蒸馏技术在工业化推广中必须要将分子蒸馏器装备（包括蒸发器结构型式及大小等）与产品工艺要求（包括物料性质、产品纯度要求等）相结合，也就是说分子蒸馏技术是一个工艺与装备的结合体。

单纯的分子蒸馏设备制造商难以进行分子蒸馏设备的推广，原因在于分子蒸馏装备若不与所处理的物料特点相结合，就难以达到所要求的最佳质量，这就是为什么国外有些厂商建立起自己的研究开发部门的原因。

我国的有些研究单位也充分考虑到了这一点。北京化工大学新特科技发展公司在推广该项技术中，已经做到了实验研究中试放大—工业化设计、制造的一条龙服务，从而提高了工业化应用水平并缩短了工业化推广的时间，同时加快了该项技术的研发速度。

实践证明，分子蒸馏技术的工业化应用前景十分广阔，因此该项技术的工业化应用研究还需要大力开展。作者认为，该项研究的工作还应在如下几个方面得以加强。

6.3.1 建立科学的工业化产品分类体系

北京化工大学根据多年经验，将不同产品分为六大物系，使分子蒸馏装置成为有针对性、又有一定范围通用性的工业化装置。这六大物系分别为：

- ① 高沸点、热敏性物系分离；
- ② 低沸点、热敏性物系分离；
- ③ 主产品是不挥发组分，蒸发物是少量低沸点组分物系的分离；
- ④ 几乎具有相同挥发度组分物系的分离；
- ⑤ 常温下黏性很大物系的分离；
- ⑥ 常温下为固态物系的分离。

这样，一套装置可以在同类物系中用于多种产品的生产，提高了装置的利用率。

这六大物系的建立，为装置的规范化设计打下了基础。但是随着该项技术的广泛应用，科学地、规范化地建立一套完整的产品分类体系尚需做出进一步努力。

6.3.2 大力开展对高难度分离物质的研究

在今后的工业化推广应用中，针对大量类似物质组成的物系及高难度分离物系的研发，将是分子蒸馏技术研究的一项重要任务。如相对挥发度相近物系的分离、固化点比较敏感物系的分离，生物化学制品的分离等。

作者几年来参与的工作中，在精制鱼油 DHA 与 EPA 的分离（相对挥发度相近）、烷基多苷及异氰酸酯预聚体的精制（固化点比较敏感）及微生物法生产长链二元酸的产品精制上，均采用了各具特色的分子蒸馏技术，取得了良好效果。

6.3.3 大力挖掘适合中国国情的中草药应用研究

北京化工大学新特科技发展公司已开展了采用超临界萃取法及分子蒸馏法提取中草药有效成分的研究，如对当归油、甘草油、桂皮油等的提取取得了理想效果。

通过研究证明，分子蒸馏技术在中草药开发中可以显示多方面的作用。

（1）提高原有中草药的产品质量 过去无论采用哪种方法所制备的中草药产品，有些只能称为粗品，有效成分含量低、产品质量差。采用分子蒸馏技术进一步提纯，包括脱色、脱臭、纯化等，中草药的疗效、价位将会大幅度提高。

（2）开发中草药新产品 过去由于技术上的原因，天然植物中有些中草药有效成分无法提取出来，并且在多数情况下，天然植物中存在的多种有效成分难以分离。而分子蒸馏技术依

靠其独特的分离功能，可同时获得多种有效物质。

(3) 清除中草药中不良物质 在天然中草药植物中，由于其生长环境不同，或者由于在人工种植过程中使用了杀虫剂等物质，造成了对中草药的污染，其中主要的不良物质是残留农药及重金属，分子蒸馏技术可有效地清除这些物质。

(4) 分子蒸馏技术可使中草药的生产科学化、现代化 由于分子蒸馏是一种在高真空及低温下操作的连续化生产技术，并且对中草药有效成分热损伤小、无污染、提取率高，因此采用分子蒸馏技术可以避免多年来那种传统的间歇式、高温蒸馏的生产方式，从而大大提高劳动生产率。

由于中草药不仅原材料来源广泛，而且是一种多成分、多品种、多功能的产品，不能期望用一种方法解决所有的问题，因此，建议在中草药研究中采用多种方法对比或多种方法联合使用的方式进行开发，如采用超临界萃取与分子蒸馏的联合纯化法，或其他溶剂萃取与分子蒸馏的联合提取法。

6.3.4 开展大型工业化装置稳定性、先进性及经济性的研究

综观分子蒸馏的发展历史可以看出，尽管该项技术已发现70多年，但其工业化推广持续了相当长的时间，而且仔细观察又会发现在其发展历史上出现了几次高潮，作者认为这是由于该项技术的发展与相关技术（如材料、制造技术、真空技术、自控技术等）的发展紧密联系，同时也与新产品工艺开发密切相关。因此，分子蒸馏技术的发展需多学科技术的相互配合。

我国分子蒸馏技术的发展虽然取得了长足的进步，但是要真正在工业化中大量推广应用，就必须集中各种先进技术，使大型工业化装置与工艺的结合更紧密，设计更加先进合理，经

济性能更好，才能具备国际竞争力。

6.3.5 开展应用分子蒸馏技术改进传统提纯工艺、提高产品质量的研究

近年来，通过科研人员的努力，我国在新产品开发方面取得了可喜成果，许多产品填补了国内空白，但总体而言，由于分离技术的滞后现象，往往因新产品在提纯工艺上的落后而使其质量达不到国际标准。采用分子蒸馏技术不但可以改进产品的提纯工艺，而且还会改进产品的前处理工艺，使生产的产品不但质量提高，而且生产成本降低。

实践证明，分子蒸馏技术为高纯度产品的纯化提供了十分有效的手段。作者通过多年的努力，已开发或正在开发的应用分子蒸馏技术提纯生产的新产品有以下各类。

① 食品工业：精制鱼油，鱼肝油，脂肪酸及其衍生物，二聚酸，生育酚，单甘酯，脂肪酸酯，牛油及猪油脱胆固醇，小麦胚芽油，可可油，乳酸，双甘油酯，辣椒油树脂，植物蜡等。

② 化学工业：高碳醇，碳氢化合物，芥酸酰胺，油酸酰胺，塔尔油，硅油，润滑油，真空泵油，制动液，沥青脱蜡，粗石蜡、微晶蜡，焦油，废油回收等。

③ 医药工业：酸性氯化物，氨基酸酯，葡萄糖衍生物，茄尼醇，萜烯烃，天然及合成维生素等。

④ 化妆品工业：羊毛脂，羊毛醇，烷基多苷，玫瑰油，姜油，辣椒红色素等。

⑤ 塑料及涂料工业：异氰酸酯，环氧树脂，丙烯酸酯，增塑剂等。

⑥ 农业：氯菊酯，增效醚，氧化乐果，除草剂，杀虫剂等。

分子蒸馏技术作为一种温和的分离技术,已经得到了广泛的工业化应用,近几年来在国内外的工业化应用方面又掀起了一个新的高潮,这也证明了该项技术所显示的独特作用。相信在我国科研工作者的共同努力下,分子蒸馏技术会得到更大的发展。

参 考 文 献

- 1 冯武文,杨村,于宏奇. 分子蒸馏技术与日用化工. 日用化学工业, 2002 (5)
- 2 孙爱东等. 水果制品增香技术研究进展. 食品与发酵工业, 1999, 25 (1)
- 3 赵展阳, 陈玉英. 二乙基锌的制备及提纯研究. 低温与特气, 1997 (2)
- 4 陈生椿. 天然香料提取技术的发展. 四川日化, 1995 (4)
- 5 陆韩涛. 芳香油的分子蒸馏提纯. 精细化工, 1993, 10
- 6 Jan Cvengros, Alexander Tkac. Continuous processes in wiped films; 2. Distilling capacity and separating efficiency of a molecular evaporator with a convex evaporating surface. Ind Eng Chem Process Des Dev, 1978, 17 (3); 246~251
- 7 Clarence Joseph Arrowsmith, et al. Process for preparing fatty materials. US 2383581, 1945
- 8 William G. A process for the preparation of higher fatty acid monoglycerides. US 3083216, 1963
- 9 Robert P. A process for the manufacture of fatty acid esters. US 3313834, 1967
- 10 Eugene M Fischer. Polymeric fat acids. US 3157681, 1964
- 11 Wills, Richard. A production of coenzyme Q. WO 99 43316, 1999
- 12 Stephen A Livesey, Anthony A del Campo, Abhijit Nag, et al. Cryoprotective solutions comprising DMSO, PG, 2, 3-butanediol, raffinose and PVP. US 6194136 B1, 2001
- 13 Shin Koike, Naoki Hosoya, Takeshi Yasumasu. Oil composition. US 6448292 B2, 2002
- 14 Kimon C Dardoufas, Richmond. Polyester multifilament yarns. US 3687721, 1972

- 15 Marjorie T Cucksee, Henry C Allen. Bonding agent system for improved propellant aging and low temperature physical properties. US 4090893. 1978
- 16 R Douglas Varvil. Fluid shortening. US 4335157. 1982
- 17 Cecil Reginald Burch, Frank Edmund Bancroft. Vacuum distillation. US 1955321. 1934
- 18 E A Bingen. Drying oils. GB 442000. 1933
- 19 Constin Bertoli, Katalin Hosszu-Sackett, Nicholas Melachouris, et al. Preparation of butterfat and vegetable butter substitutes. US 5395629. 1995
- 20 Harapanahalli S, Muraldihara. Removal of pesticides from citrus peel oil. US 5558893. 1996
- 21 Carpmals, Ransford. A process for the preparation of *bis* (hydroxyphenyl) methane. GB 900116. 1962
- 22 Bondarenko Alina A, Kapitonov Vladimir M. Molecular distiller of vertical type. SU 1242192 A1. 1965
- 23 Gubin Mikhail M. Circulation apparatus for molecular distillation. SU 1337108 A1. 1980